N° C. N. R. S. A. O.

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Henri GARREAU

Etude physico-chimique de la polymérisation cationique du méthyl -6 indène, du diméthyl -4,7 indène et du benzofuranne. Structure des polymères obtenus.

Soutenue le 10 DECEMBRE 1975

MM. C. CAULLET,	Professeur à l'Université de Rouen	Président
P. SIGWALT,	Professeur à l'Université de Paris VI	Examinateurs
G. QUEGUINER,	Professeur à l'Université de Rouen	
A. UNANUE,	Maître de Conférences à l'Université de Rouen	
E. MARECHAL,	Professeur à l'Université de Rouen	Rapporteur

N° C. N. R. S. A. O.

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Henri GARREAU

Etude physico-chimique de la polymérisation cationique du méthyl -6 indène, du diméthyl -4,7 indène et du benzofuranne. Structure des polymères obtenus.

Soutenue le 10 DECEMBRE 1975

MM.	C. CAULLET,	Professeur à l'Université de Rouen	Président
	P. SIGWALT,	Professeur à l'Université de Paris VI	Examinateurs
	G. QUEGUINER,	Professeur à l'Université de Rouen	
	A. UNANUE,	Maître de Conférences à l'Université de Rouen	
	E. MARECHAL,	Professeur à l'Université de Rouen	Rapporteur

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Je remercie Monsieur DARRIGO, Directeur de l'Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen d'avoir permis la réalisation de ces recherches dans les laboratoires de l'école dont il a la responsabilité.

Je remercie Monsieur le Professeur CAULLET, Directeur de l'Institut Universitaire de Technologie de Rouen, d'avoir bien voulu me faire l'honneur de présider mon jury.

Je remercie Monsieur le Professeur SIGWALT, de l'Université de Paris VI, de s'être intéressé à cette étude en acceptant de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie Messieurs les Professeurs QUEGUINER et UNANUE, de l'Université de Rouen, d'avoir bien voulu consacrer une partie de leur temps à juger ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur MARECHAL qui a dirigé l'ensemble de ces travaux et qui a su, tout au long de cette étude, me prodiguer tous les conseils nécessaires et me guider avec la plus grande bienveillance.

Je remercie tous mes camarades de laboratoire pour tous les souvenirs communs qui resteront liés à ce travail, ainsi que pour leur aide, et en particulier Monsieur BUNEL dont la compétence en chimie quantique était nécessaire à la réalisation de cette étude.

Je remercie également le personnel de l'I.N.S.C.I.R. dont le travail m'a aidé directement ou indirectement. Je remercie en particulier Madame BENARD pour son travail au laboratoire et Madame HEBERT pour la présentation de cet ouvrage.

A - INTRODUCTION 1

B - LES MONOMERES

B-I. PREPARATIONS 3
B-I.1. Synthèse du diméthyl-4,7 indène 3
B-I.2. Synthèse du méthyl-6 indène 5

B-II. ETUDE QUANTIQUE 7
B-II.1. Rappels 8
B-II.2. Etude du méthyl-6 indène, du diméthyl-4,7 indène et des modèles correspondants 9
B-II.3. Etude du benzofuranne 11

C - HOMOPOLYMERISATIONS 12

C-I. DIMETHYL-4,7 INDENE 13

C-II. METHYL-6 INDENE 14

C-III. BENZOFURANNE 16
C-III.1. Influence de la nature et de la concentration de l'amorceur 16
C-III.2. Influence de la température de polymérisation 17
C-III.3. Influence de la concentration en monomère 17
C-III.4. Influence de la durée de polymérisation 17
C-III.5. Remarques sur l'homopolymérisation du benzofuranne 18

D - CONSTANTES DE TRANSFERT

D-I. GENERALITES 19

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544711_0007

D-II. CONSTANTES DE TRANSFERT POUR LA POLYMERISATION DU DIMETHYL-4,7 INDENE .. 21

D-III. CONSTANTES DE TRANSFERT POUR LA POLYMERISATION DU METHYL-6 INDENE . 31

D-IV. CONSTANTES DE TRANSFERT POUR LA POLYMERISATION CATIONIQUE DU BENZOFURANNE 35

E - RAPPORTS DE REACTIVITE

E-I. GENERALITES 40

E-I.1. Définitions - Rappels 40

E-I.2. Détermination pratique de r_1 et r_2 41

E-I.2.a - Méthode "des intersections" 41

E-I.2.b - Méthode "linéaire" 42

E-I.3. Expression des résultats 42

E-I.4. Influence de la température
Enthalpies et entropies d'activation 43

E-II. ETUDE DU SYSTEME DIMETHYL-4,7 INDENE/STYRENE 44

E-III. ETUDE DU SYSTEME METHYL-6 INDENE/STYRENE 50

E-IV. ETUDE DU SYSTEME BENZOFURANNE/STYRENE 57

F - GENERALITES SUR LES METHODES D'ETUDE STRUCTURALE

F-I. POLYDISPERSITE DES SUBSTANCES MACROMOLECULAIRES 66

F-I.1. Définition de la polydispersité 66

F-I.2. Fractionnement d'une substance macromoléculaire 66

F-I.2.a - Définition - Importance 66
F-I.2.b - Traitement théorique 67
F-I.2.c - Renseignements apportés 69

F-II. RAPPEL SUR LES DIFFERENTES GRANDEURS CARACTERISTIQUES DES MACROMOLECULES 69
F-II.1. Masses moléculaires 69
F-II.2. Autres grandeurs étudiées au laboratoire 70
F-II.2.a - Zones de fusion 70
F-II.2.b - Incrément d'indice 71
F-II.2.c - Rayon de giration 71
F-II.2.d - Viscosité intrinsèque 71
F-II.2.e - Coefficient de Viriel 72

F-III. VISCOSITE 72
F-III.1. Définitions 72
F-III.1.a - Viscosité spécifique 72
F-III.1.b - Viscosité spécifique réduite 72
F-III.1.c - Viscosité intrinsèque 72
F-III.2. Influence du solvant 73
F-III.3. Influence de la température 73
F-III.4. Viscosité intrinsèque et masse molaire 73
F-III.5. Autres relations faisant intervenir la viscosité .. 74
F-III.6. Influence des branchements sur la viscosité 74

F-IV. OSMOMETRIE 74
F-IV.1. Principe 74
F-IV.2. Variation de π/c en fonction de C 75
F-IV.3. Renseignements fournis par la pression osmotique ... 75

F-V. DIFFUSION DE LA LUMIERE 77
F-V.1. Rappels théoriques 77

F-V.1.a - Formule générale 77
F-V.1.b - Méthode de Zimm 78
- α Masse molaire et coefficient de Viriel . 78
- β Rayon de giration 79
- γ Systèmes polydispersés 80
F-V.2. Utilisation pratique des formules 81
F-V.2.a - Méthode de Zimm 81
F-V.2.b - Méthode de la dissymétrie 82

F-VI. CHROMATOGRAPHIE SUR GEL PERMEABLE 83
F-VI.1. Principe 83
F-VI.2. Mesure des masses molaires par GPC 84
F-VI.2.a - Etalonnage log M = f(V_e) 84
- α Cas des polymères linéaires 84
- β Cas des polymères branchés 85
- γ Cas des polymères de différentes natures chimiques 85
F-VI.2.b - Etalonnage universel 86
F-VI.2.c - Calcul des différentes masses molaires moyennes 87

G - ETUDE STRUCTURALE DES POLYMERES

G-I. POLYDIMETHYL-4,7 INDENE 90
G-I.1. Fractionnement par précipitation fractionnée 90
G-I.1.a - Viscosités intrinsèques - Courbes de fractionnement 90
G-I.1.b - Etude par osmométrie 93
G-I.1.c - Diffusion de lumière (méthode de Zimm)..... 94
G-I.1.d - Diffusion de lumière (méthode de dissymétrie) 96
G-I.1.e - GPC analytique 97

G-I.2. Fractionnement par GPC préparative 99
G-I.2.a - Fractionnement 99
G-I.2.b - Etude des fractions 99
G-I.2.c - Interprétation du fractionnement 101
G-I.3. Comparaison des deux types de fractionnement 102
G-I.3.a - Fractionnement par précipitation 102
G-I.3.b - Fractionnement par GPC préparative 103
G-I.4. Autres mesures physiques 104
G-I.4.a - Spectroscopie infra rouge 104
G-I.4.b - Zones de fusion 104
G-I.4.c - Analyse thermique différentielle 105

G-II. POLYMETHYL-6 INDENE 106
G-II.1. Fractionnement par précipitation fractionnée 106
G-II.1.a - Viscosités intrinsèques - Courbes de fractionnement 106
G-II.1.b - Etude par osmométrie 109
G-II.1.c - Etude par diffusion de lumière (méthode de Zimm) 109
G-II.1.d - Etude par diffusion de lumière (méthode de dissymétrie) 110
G-II.1.e - Etude par GPC analytique 111
G-II.2. Fractionnement par GPC préparative 112
G-II.3. Polydispersité des fractions 112
G-II.4. Autres mesures physiques 113
G-II.4.a - Spectroscopie infra rouge 113
G-II.4.b - Zones de fusion 113
G-II.4.c - Analyse thermique différentielle 113

G-III. ETUDE DE POLYBENZOFURANNES 114
G-III.1. Caractéristiques des polymères fractionnés 114
G-III.2. Fractionnement 115
G-III.3. Etude des fractions 115

G-III.4. Courbes de fractionnement 118
G-III.5. Lois de viscosité 119
G-III.6. Etude des rayons de giration 120
G-III.7. Autres études physiques 121
G-III.7.a - Incrément d'indice 121
G-III.7.b - Analyse thermique différentielle 121

H - DISCUSSION GENERALE

H-I. EFFICACITE DES FRACTIONNEMENTS 122

H-II. IMPORTANCE DES BRANCHEMENTS DANS LES POLYMERES ETUDIES 123
H-II.1. Comparaison de l'importance des branchements dans le polydiméthyl-4,7 indène et le polyméthyl-6 indène 123
H-II.2. Influence de la température de polymérisation sur les branchements dans le polybenzofuranne 125

H-III. RELATIONS ENTRE LES VALEURS DES CONSTANTES DE TRANSFERTS ET LES TAUX DE BRANCHEMENT 127
H-III.1. Etude des méthyl-indènes 127
H-III.2. Etude des polybenzofurannes 127

H-IV. EVALUATION THEORIQUE DES PROBABILITES DE BRANCHEMENT A L'AIDE DE LA CHIMIE QUANTIQUE - COMPARAISON AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX 128
H-IV.1. Etude des polyméthyl-indènes 128
H-IV.2. Etude des polybenzofurannes 129

H-V. DISCUSSION DES RESULTATS SUR LES RAPPORTS DE REACTIVITE 130
H-V.1. Classement des monomères selon leur réactivité - Comparaison avec la chimie quantique 130

H-V.2. Etude de la variation du produit $r_1 r_2$ en fonction de la température 131
H-V.3. Importance relative des termes enthalpiques et entropiques 132

I - CONCLUSION 134

J - PARTIE EXPERIMENTALE

J-I. SYNTHESE DES MONOMERES 135
J-I.1. Diméthyl-4,7 indène 135
J-I.2. Méthyl-6 indène 136
J-I.3. Benzofuranne 137

J-II. POLYMERISATION 138
J-II.1. Préparation des réactifs 138
J-II.1.a - Monomères 138
J-II.1.b - Solvants 138
J-II.1.c - Amorceurs 138
J-II.2. Technique de polymérisation 139

J-III. RAPPORTS DE REACTIVITE 140
J-III.1. Copolymérisation 140
J-III.2. Dosage des copolymères 140

J-IV. CONSTANTES DE TRANSFERT 140

J-V. TECHNIQUES DE FRACTIONNEMENT 141
J-V.1. Précipitation fractionnée 141
J-V.1.a - Appareillage 141
J-V.1.b - Préparation des produits 142
- α Choix du couple solvant-précipitant 142
- β Préparation de la solution 142
J-V.1.c - Précipitation et isolement d'une fraction ... 142
J-V.1.d - Remarques sur le fractionnement 144
J-V.2. GPC préparative 145

J-VI. MESURE DES VISCOSITES INTRINSEQUES 146

J-VII. OSMOMETRIE 147
J-VII.1. Matériel utilisé 147
J-VII.1.a - L'osmomètre 147
J-VII.1.b - Les membranes 148
J-VII.1.c - Divers 148
J-VII.2. Technique d'une mesure 148
J-VII.2.a - Préparation des solutions 148
J-VII.2.b - Mesure des pressions osmotiques 149
J-VII.2.c - Calcul de M_n 150
J-VII.3. Remarques 150

J-VIII. DIFFUSION DE LA LUMIERE 150
J-VIII.1. Appareillage 150
J-VIII.1.a - Mesure de l'incrément d'indice 150
J-VIII.1.b - Mesure des intensités diffusées 151
J-VIII.2. Préparation des solutions 152
J-VIII.3. Technique d'une mesure 153
J-VIII.3.a - Mesure de l'incrément d'indice 153
J-VIII.3.b - Mesure des intensités diffusées 154
J-VIII.4. Exploitation des mesures 154
J-VIII.4.a - Tracé du diagramme de Zimm 154
J-VIII.4.b - Différents aspects du Zimmplot 157
- α Effet de la polydispersité 157
- β Cas des faibles masses 158
- γ Incertitudes 158
J-VIII.4.c - Méthode de la dissymétrie 159

J-IX. CHROMATOGRAPHIE SUR GEL PERMEABLE 159
J-IX.1. Appareillage 159
J-IX.1.a - Alimentation 160
J-IX.1.b - Injection 160

J-IX.c - Colonnes 160
J-IX.d - Détection 160
J-IX.e - Enregistrement 161
J-IX.2. Mode opératoire 161
J-IX.2.a - Choix du solvant 161
J-IX.2.b - Préparation des solutions 161
J-IX.2.c - Choix des colonnes 161

J-X. AUTRES METHODES 162
J-X.1. Infra rouge 162
J-X.2. Zones de fusion 162
J-X.3. Analyse thermique différentielle 163
J-X.4. R.M.N. 163

K - ANNEXE

K-I. COURBE D'ETALONNAGE DU REFRACTOMETRE DIFFERENTIEL ... 164

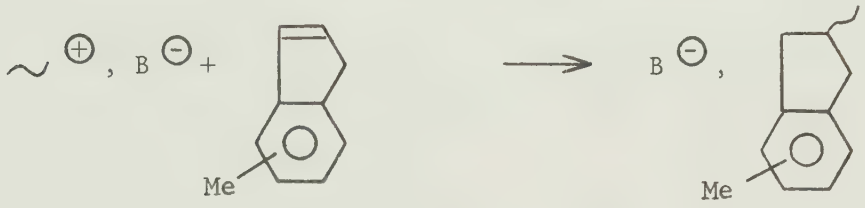
K-II. ETALONNAGE DES COLONNES DE GPC 165
K-II.1. Log M = $f(V_e)$ 165
K-II.2. Etalonnage universel 166
K-II.3. Etalonnage transformé par la loi de Mark-Houwink ... 166

BIBLIOGRAPHIE 167

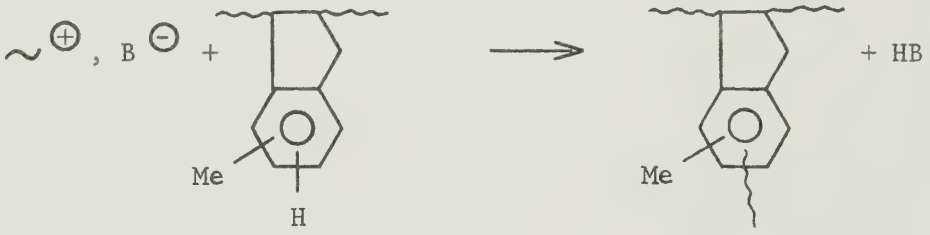
A - INTRODUCTION

MARECHAL et ses collaborateurs (1 à 17) ont étudié systématiquement la polymérisation cationique des indènes substitués et en particulier des méthyl-indènes.

Elle se fait selon le schéma réactionnel suivant :



Dès le début, les caractéristiques de solubilité et de viscosité des polymères obtenus ainsi que leur comportement thermique nous ont amené à supposer qu'ils renfermaient certains branchements dûs essentiellement à des réactions parasites du type Friedel et Crafts :



et peut être à des réactions de transfert.

Cependant, en dehors du poly-indène lui-même, aucun polymère de la série n'avait fait l'objet d'une étude en mesures physiques, aussi succincte soit-elle ; il était donc important pour nous de connaître le plus possible des caractéristiques suivantes : masses molaires en nombre et en poids, polydispersité, viscosités et lois de viscosité, rayons de giration, coefficients de Viriel, courbes de répartition, forme des macromolécules, importance et si possible nature des branchements.

Après avoir mis au point et testé nos méthodes d'investigation en série indénique, nous avons pensé qu'il serait intéressant de les appliquer au benzofuranne, composé de structure proche de l'indène et dont la polymérisation cationique est caractérisée par de nombreuses réactions parasites qui amènent la formation d'un produit très branché et rapidement insoluble.

Pour préciser ces phénomènes, nous avons été également amené à déterminer les constantes de transfert liées à la polymérisation des méthyl-indènes et du benzofuranne.

Pour essayer de les interpréter, nous avons étudié les caractéristiques moléculaires des monomères et de modèles ayant des structures les plus voisines possibles et celles des motifs de chaînes polymériques. Cette étude a été faite à l'aide des méthodes de la chimie quantique.

Enfin, les grandeurs thermodynamiques liées à la copolymérisation de ces monomères avec le styrène n'étant pas connues et l'étude de ces grandeurs étant une des activités essentielles du groupe de polymérisation cationique du laboratoire de chimie macromoléculaire de l'I.N.S.C.I.R., nous avons déterminé les rapports de réactivité correspondants et étudié leurs variations avec la température de polymérisation.

L'étude des différentes grandeurs caractérisant les polymères synthétisés nous a amené à mettre en jeu les techniques suivantes :

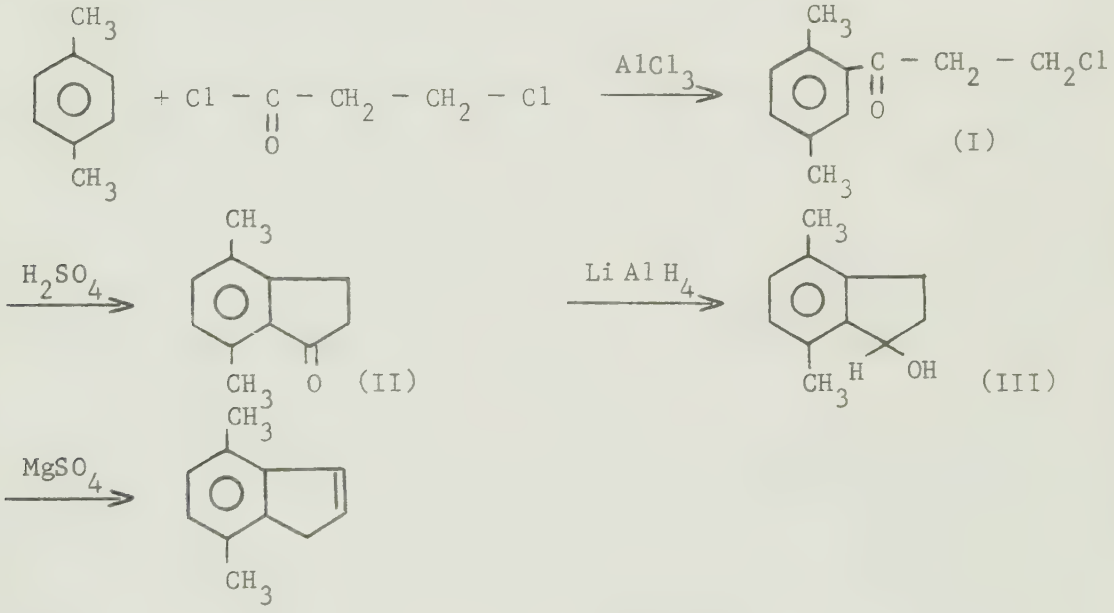
- fractionnement par précipitation fractionnée et par chromatographie sur gel perméable (GPC) préparative.
- viscosimétrie en solution.
- osmométrie.
- photogoniodiffusimétrie.
- GPC analytique.
- analyse thermique différentielle.

B - LES MONOMERES

B-I. PREPARATION DES MONOMERES

B-I.1. Synthèse du diméthyl-4,7 indène

Cet hydrocarbure a été préparé par FIESER et LOTHROP (26), puis HERZ (27) et ELVIDGE et FOSTER (28), qui ont tous opéré par déshydratation de l'indanol correspondant. Nous avons, en ce qui nous concerne, suivi intégralement la méthode décrite par MARECHAL, EVRARD et SIGWALT (2, 29), sauf toutefois en ce qui concerne la dernière étape pour laquelle nous avons utilisé un mode de déshydratation, applicable à de nombreux monomères de la série indènique, et qui consiste à chauffer un indanol en présence de sulfate de magnésium, puis à distiller sous pression réduite le carbure obtenu.



Nous donnons dans ce qui suit les caractéristiques des différents intermédiaires :

+ (diméthyl-2,5 phényl) β-chloroéthyl cétone. F = 30-30,5°C

- spectre de résonance magnétique nucléaire :

. 2 pics à 2,32 et 2,44 ppm dus aux protons des groupes méthyles portés par le noyau benzénique.

. à 3,36 ppm, un triplet (J=6,7 Hz) correspondant aux deux protons aliphatiques en β.

. à 3,84 ppm, un triplet (J=6,7 Hz) : 2 protons aliphatiques en .

. un quadruplet AB dégénéré (J=8 Hz) dû aux 2 protons aromatiques en 3 et 4 : 7,11 et 7,15 ppm.

. un pic à 7,4 ppm correspondant au proton en 6 du noyau aromatique.

- spectre infra rouge : montre les pics d'absorption ν(C=O) à 1690 cm^{-1} et ν(C-Cl) à 660 cm^{-1}.

+ Diméthyl-4,7 indanone. F = 78-79°C

- spectre de résonance magnétique nucléaire :

. 2 pics à 2,27 et 2,57 ppm correspondent aux groupes méthyles portés par le noyau benzénique.

. de 2,4 à 3,1 ppm : ensemble de pics correspondant aux 4 protons du cycle pentagonal.

. un quadruplet (J=8 Hz) correspond aux deux protons du noyau aromatique sortant à 6,98 et 7,18 ppm.

- spectre infra rouge : on a trouvé le pic ν(C=O) à 1705 cm^{-1} et constaté la disparition de ν(C-Cl) qui était situé à 660 cm^{-1}.

+ Diméthyl-4,7 indanol. F = 69-70°C

- spectre de résonance magnétique nucléaire :

. 2 pics à 2,2 et 2,34 ppm correspondent aux protons des groupes méthyles portés par le noyau aromatique.

. un ensemble complexe de pics entre 3,3 et 1,8 ppm correspondant aux 4 protons des groupes CH_2 du cycle pentagonal.

. un multiplet complexe entre 5,12 et 5,32 ppm correspondant au proton tertiaire du cycle pentagonal.

. un quadruplet AB (J=8 Hz) correspondant aux deux protons du cycle benzénique qui sortent à 6,91 et 6,95ppm.

- spectre infra rouge : on trouve le pic caractéristique du groupe hydroxyle à 3600 cm^{-1} et on constate la disparition totale du pic du groupe carbonyle.

+ Diméthyl-4,7 indène. Eb (3 mm) = 76°C
n_D^{25} = 1,5590

- spectre de résonance magnétique nucléaire :

. 2 pics à 2,29 et 2,39 ppm correspondant aux protons des groupes méthyles portés par le noyau benzénique.

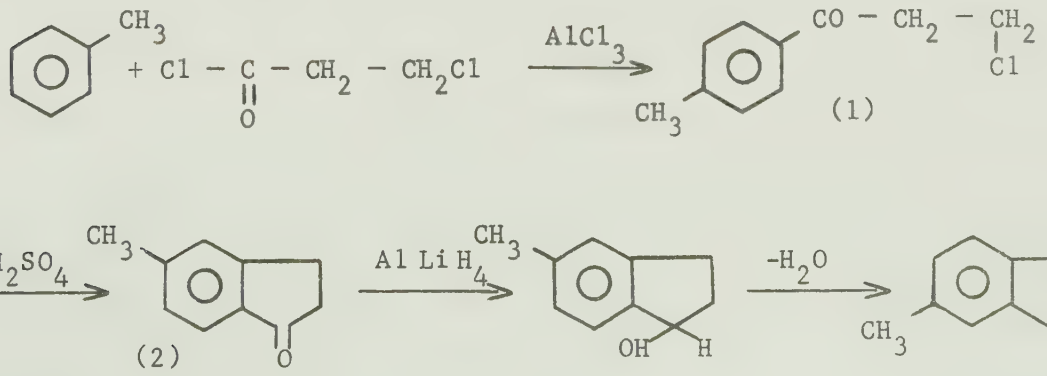
. un massif à 3,22 ppm correspondant aux 2 protons situés en 1.

. un quadruplet (J=5,7 Hz) correspondant aux deux protons éthyléniques qui sortent à 6,5 et 6,94 ppm.

- spectre infra rouge : le massif de l'alcool a disparu et la bande de vibration symétrique du CH_2 indénique apparaît à 2270 cm^{-1}. La bande v(C-H) éthylénique apparaît à 3080 cm^{-1}.

B-I.2. Préparation du méthyl-6 indène

SÛS et Coll. (30) ont préparé le méthyl-6 indène par décarboxylation de l'acide (méthyl-6 indène-1) carboxylique, et ELVIDGE et FOSTER (31) à partir de la méthyl-5 indanone. Nous avons utilisé intégralement la méthode de E. MARECHAL et P. CAILLAUD (5, 32), qui est décrite par les réactions suivantes :



Nous donnons dans ce qui suit les caractéristiques des différents intermédiaires.

+ (méthyl-4 phényl) β chloroéthylcétone

- après recristallisation dans l'éther de pétrole, F = 70-71°C.

- spectre de résonance magnétique nucléaire :

. un pic à 2,30 ppm : proton des méthyles.

. un triplet (J=7 Hz) à 3,37 ppm : proton aliphatique en β.

. un triplet (J=7 Hz) à 3,86 ppm : protons aliphatiques en α.

. massif complexe du type AB (J_{AB} = 8 Hz) à 7,23 et 7,82 ppm correspondant aux protons aromatiques.

- le spectre infra rouge montre le pic du groupe carbonyle à 1690 cm^{-1} et celui de C-Cl à 650 cm^{-1}.

+ Préparation de la méthyl-5 indanone

- après recristallisation dans l'éther de pétrole, F = 69-70°C.

- spectre de résonance magnétique nucléaire :

. un pic à 2,3 ppm : proton du groupe méthyle porté par le noyau phényle.

. massif complexe entre 2,45 et 3,15 ppm : protons du cycle pentagonal.

. massif complexe à 7,0-7,3 ppm et 7,5 et 7,7 ppm correspondant aux trois protons aromatiques.

- spectre infra rouge : on trouve le pic du carbonyle à 1705 cm^{-1}.

+ Préparation du méthyl-5 indanol-1

- après évaporation d'une solution éthérée séchée, F = 71-72°C.

- spectre de résonance magnétique nucléaire :

. un pic à 2,3 ppm : protons du groupe méthyle.

. un massif complexe entre 1,8 et 2,9 ppm : protons du cycle pentagonal.

. un triplet à 5,05 ppm dû au proton en 1.

. un massif complexe entre 6,8 et 7,3 ppm : protons aromatiques.

. un pic à 3 ppm : proton du groupe hydroxylé.

- spectre infra rouge : le groupe hydroxyle apparaît à 3500 cm^{-1} et le pic du carbonyle disparaît complètement.

+ Préparation du méthyl-6 indène

- après distillation sous pression réduite, on obtient :

$Eb_{0,5\ mm} = 36°C$ $\qquad$ $n_D^{25} = 1,5653$

- spectre de résonance magnétique nucléaire :

. à 2,26 ppm : protons du groupe méthyle porté par le noyau phényle.

. un triplet à 3,11 ppm : 2 protons en 1 du cycle pentagonal.

. 2 doubles triplets à 6,2 et 6,8 ppm : protons en 2 et 3 du cycle pentagonal.

. massif complexe entre 6,8 et 7,3 ppm : protons aromatiques.

- le spectre infra rouge montre l'apparition de la bande de vibration symétrique du CH_2 indénique à 2765 cm^{-1} et la déformation du CH à 695 cm^{-1}. La distribution 1,2,4 du noyau aromatique est confirmée en outre par l'aspect des bandes situées entre 1700 et 2000 cm^{-1}, caractéristiques du squelette.

B-II. ETUDE EN CHIMIE QUANTIQUE

Le but de cette étude est de déterminer si les différents monomères étudiés sont plus ou moins aptes à donner des réactions parasites du type Friedel et Crafts sur le noyau benzénique. Cette attaque pouvant également se produire quand la molécule est déjà engagée dans une chaîne polymérique, nous avons également étudié des modèles des polymères (on appelle modèle une molécule dont la structure est aussi voisine que possible du motif monomère des chaînes à étudier).

B-II.1. Rappels

Nous avons utilisé pour cette étude les méthodes de Hückel et Pople.

La méthode de Hückel ne tient compte, pour chaque atome étudié, que de son environnement immédiat.

La méthode de Pople tient compte de la géométrie de la molécule : elle permet une meilleure approche de la réalité, mais nous n'avons pu l'utiliser que pour les modèles, car la géométrie des monomères à étudier n'est pas connue avec une assez grande précision.

Rappelons qu'une orbitale moléculaire étant définie en fonction des orbitales atomiques par une relation du type $\psi_i = \sum C_{ij} X_{ij}$, la recherche des valeurs et fonctions propres nous donne l'ensemble E_i des niveaux d'énergie et des coefficients C_{ij}.

A partir de ces valeurs, on peut définir un certain nombre "d'indexes" dynamiques ou statistiques de réactivité.

Dans ce qui suit, occ et inocc signifient que les orbitales sont occupées par 2 ou 0 électrons.

- charge totale sur l'atome r :

$$Q_r = 2 \sum_{i}^{occ} C_{i_r}^2$$

- densité frontière sur l'atome r pour une attaque électrophile :

$$F_r = 2\, C_{i_r}^2$$

- superdélocalisabilité : somme des charges partielles tempérées au même niveau d'énergie pour des orbitales occupées.

$$S_r = 2 \sum_{i}^{occ} \frac{C_{i_r}^2}{E_i}$$

- énergie de stabilisation : dans le cas où un monomère R forme avec son sommet r une liaison avec le sommet s d'un cation S, il en résulte une énergie de stabilisation ΔE_{rs} :

$$E_{rs} = -2 \left[\sum_{m}^{occ} \sum_{n}^{inocc} - \sum_{m}^{inocc} \sum_{n}^{occ} \right] \frac{a_{rm}^2 \, b_{sn}^2}{E_m - F_n} \beta_{rs}^2$$

a_{rm} et b_{sn} désignent les coefficients de la $r^{ième}$ et de la $s^{ième}$ orbitale atomique de la $m^{ième}$ et $n^{ième}$ orbitale moléculaire du monomère et du cation.

E_m et F_n désignent les valeurs propres de la $m^{ième}$ orbitale de R et de la $n^{ième}$ orbitale de S pour une liaison établie entre r et s.

Une attaque électrophile sera d'autant plus aisée que Q_r, F_r, S_r seront plus élevés.

Plus ΔE_{rs} est grand, plus le monomère r est réactif vis-à-vis du cation s. Si on choisit un cation de référence (styryle par exemple), on peut faire un classement des monomères par ordre de réactivité.

B-II.2. Etude du méthyl-6 indène et du diméthyl-4,7 indène et des modèles correspondants

Nous nous sommes attachés à calculer les superdélocalisabilités sur le sommet 2 (où se fait l'attaque lors d'une polymérisation cationique et sur les sommets non substitués du noyau benzénique. Nous avons obtenu les résultats du tableau B-II.1.

Tableau B-II.1. Valeurs des superdélocalisabilités S_r sur les différents sommets du méthyl-6 indène et du diméthyl-4,7 indène.

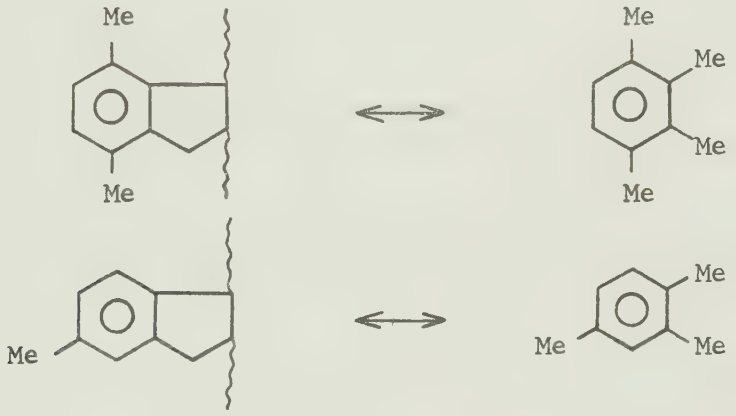
	Méthyl-6 indène				Diméthyl-4,7 indène		
Sommet	2	4	5	7	2	5	6
S_r	1,303	0,934	0,887	0,892	1,301	0,892	0,972

MARECHAL (42) a donné la valeur de ΔE_{rs} (sommet 2) pour ces monomères :

Méthyl-6 indène : $\Delta E_{rs} = 0,920$

Diméthyl-4,7 indène : $\Delta E_{rs} = 0,926$

Pour représenter les motifs monomères de chaînes de poly-diméthyl-4,7 indène et de polyméthyl-6 indène, nous avons choisi respectivement le tétraméthyl-1,2,3,4 benzène et le triméthyl-1,2,4 benzène :



Pour ces modèles, les calculs par la méthode de Pople ont donné les résultats du tableau B-II.2.

Tableau B-II.2. Superdélocalisabilités pour les sommets non substitués du tétraméthyl-1,2,3,4 benzène et du triméthyl-1,2,4 benzène.

	Triméthyl-1,2,4 benzène			Tétraméthyl -1,2,3,4 benzène	
Sommet	3	5	6	5	6
S_r	1,848	1,819	1,738	1,794	1,79

Remarque : Les valeurs de S_r données par le tableau B-II.2. ne sont pas exprimées avec les mêmes unités que celles obtenues précédemment (tableau B-II.1.) en méthode de Pople.

B-II.3. Etude du benzofuranne

Les calculs ont été effectués à l'aide de la méthode de Hückel. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau B-II.3.

Tableau B-II.3. Superdélocalisabilités sur les différents sommets du benzofuranne.

Sommet	2	3	4	5	6	7
S_r	1,162	1,158	1,014	0,843	0,953	0,938

L'énergie de stabilisation a été calculéepar ZAFFRAN et MARECHAL (51) : $\Delta E_{2,s} = 0,768$.

C - H O M O P O L Y M E R I S A T I O N S

NOTATIONS

$[M]$ = concentration en monomère (mole.l^{-1})

$[A]$ = concentration en amorceur (mole.l^{-1})

t = temps de contact entre l'amorceur et le monomère (mn)

θ = température de polymérisation (°C)

$[\eta]$ = viscosité intrinsèque (100 $cm^3.g^{-1}$)

$\overline{M}_n$ = masse molaire moyenne en nombre

F = zone de fluidification du polymère (°C)

R % = rendement de polymérisation (%)

CHOIX DES CONDITIONS DE POLYMERISATION

Le but de toutes les polymérisations que nous avons effectuées sur les méthylindènes n'a pas été d'étudier systématiquement l'influence des différents facteurs ($[M]$, $[A]$, etc...) sur les résultats, ce qui a déjà été fait, mais d'obtenir des lots importants de polymère très homogène, de façon à pouvoir effectuer dessus d'une part un fractionnement, d'autre part le maximum possible d'études physiques sur chacune des fraction obtenues.

Pour le benzofuranne, nous avons effectué une étude plus complète de l'homopolymérisation.

C-I. POLYMERISATION DU DIMETHYL-4,7 INDENE

La préparation de ce monomère et ses caractéristiques ont été rappelées au paragraphe I du chapitre B-I.

Pour effectuer la polymérisation, nous nous sommes placés dans les conditions optimales déterminées par EVRARD (29) :

- $[M] = 0,224$
- Amorceur : éthérate méthylique de trifluorure de bore.
- Solvant : chlorure de méthylène.
- $[A] = 0,01$
- $\theta = -30°C$
- $t = 5$

Le polymère obtenu est soluble dans le chlorure de méthylène, le benzène, le toluène et a les caractéristiques suivantes :

$$[\eta] = 1,8 \ (100 \ cm^3.g^{-1})$$

$$\overline{M}_n = 500\ 000$$

Ces grandeurs diffèrent de celles obtenues par EVRARD (29) mais comme le montre la figure C-I., une faible variation de la concentration en amorceur autour de la valeur optimale provoque une variation importante de $[\eta]$ et $\overline{M}_n$.

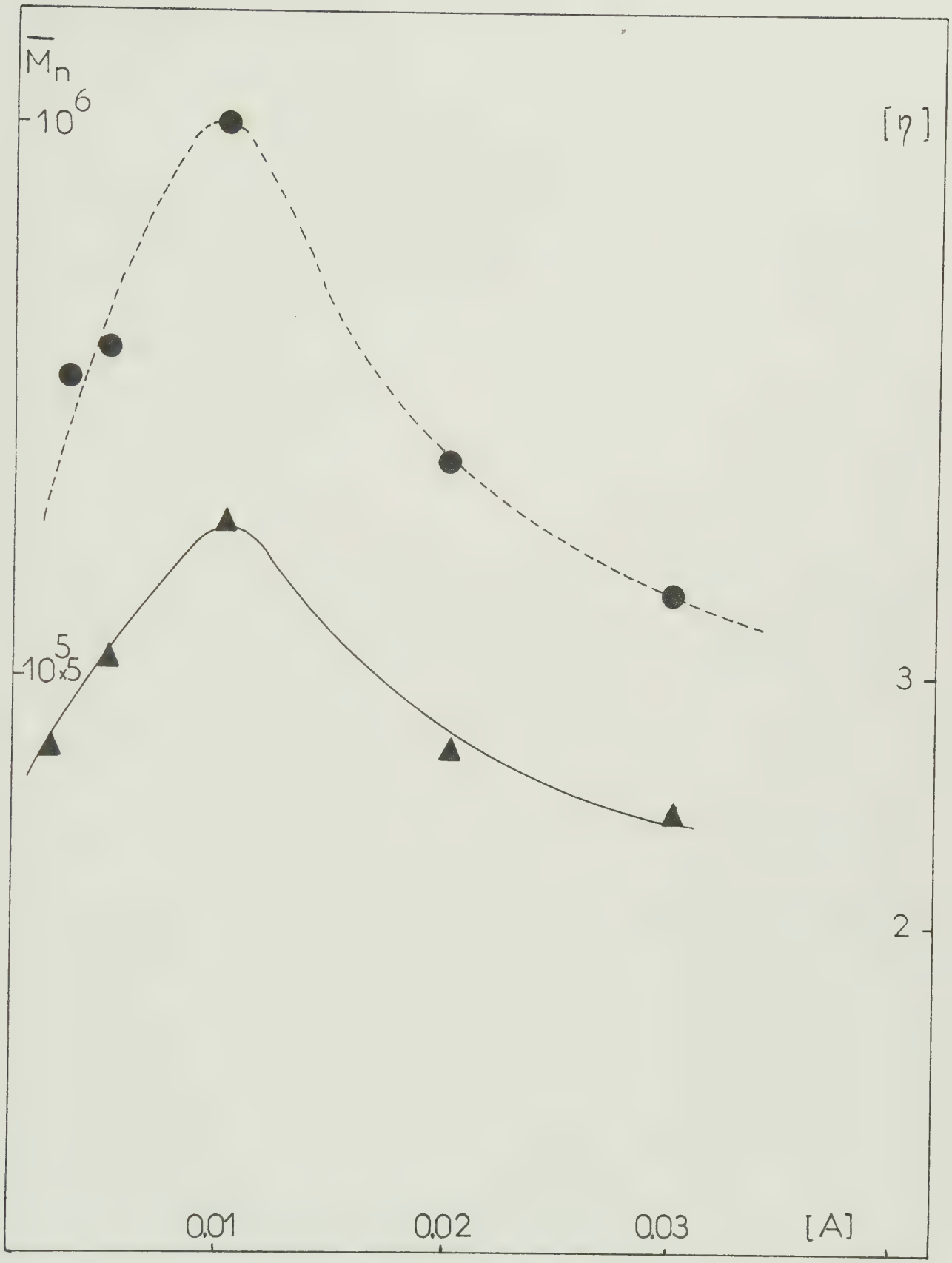


Figure C-1. Homopolymérisation du diméthyl-4,7 indène. Variations de $\overline{M}_n$ (●) et $[\eta]$ (▲) en fonction de $[A]$; (A = BF_3,$O(CH_3)_2$; θ = -30°C). D'après EVRARD (12).

D'autre part, des polymérisations effectuées dans les mêmes conditions mais portant sur 30 grammes de monomère à la fois ayant échoué, nous avons pensé que la concentration locale en amorceur était insuffisante pour permettre une polymérisation correcte ; ces deux constatations nous ont amené à nous placer dans les conditions définies ci-dessous :

- $[M] = 0,224$
- Amorceur : $BF_3,O(CH_3)_2$
- Solvant : CH_2Cl_2
- $[A] = 0,04$
- $\theta = -30°C$
- $t = 5$

Nous avons opéré à chaque fois sur 5 grammes de monomère provenant d'une même distillation, avec le même matériel. Nous avons ainsi préparé un lot homogène de 35 grammes de polydiméthyl-4,7 indène.

C-II. POLYMERISATION DU METHYL-6 INDENE

La préparation et les caractéristiques de ce monomère ont été rappelées au paragraphe 2 du chapitre (B-I.).

Nous nous sommes placé dans les conditions optimales de polymérisation déterminées par CAILLAUD (32) à partir des résultats rappelés sur les tableaux C-I et C-2.

- $[M] = 0,384$
- Amorceur : $BF_3,O(C_2H_5)_2$
- Solvant : CH_2Cl_2
- $[A] = 0,2$
- $\theta = -75°C$
- $t = 5$

En procédant de nouveau par polymérisations successives de 5 grammes de monomère, nous avons obtenu 55 grammes d'un polymère qui présente les caractéristiques suivantes :

$[\eta] = 4,2$; $\overline{M}_w = 6.10^6$ (photogoniodiffusimétrie)

Tableau C-1.

. Polymérisation du méthyl - 6 indène ; influence de la nature de l'amorceur. θ = -70°C ; t = 5 mn : $[M]$ = 0,384.

Amorceur	$[\eta]$ 100 $cm^3.g^{-1}$
$TiCl_4$ $[A]$ = 0,05	2,2
$BF_3(OMe_2)_2$ $[A]$ = 0,2	2,7
$BF_3(OEt_2)_2$ $[A]$ = 0,2	4,5
H_2SO_4 $[A]$ = 0,1	2,2

Tableau C-2.

. Polymérisation du méthyl - 6 indène ; influence de la concentration en monomère. $[BF_3,(OEt_2)_2]$ = 0,05 ; t = 5 mn ; θ = -70°C.

$[M]$	0,130	0,246	0,384
$[\eta]$ 100 $cm^3.g^{-1}$	3,2	4,2	4,5

C-III. HOMOPOLYMERISATION DU BENZOFURANNE

L'étude effectuée n'avait pas pour but d'étudier systématiquement les différents paramètres régissant la polymérisation cationique du benzofuranne mais seulement de déterminer les conditions expérimentales permettant d'obtenir, avec un taux de conversion suffisant, des polybenzofurannes suffisamment différents les uns des autres pour permettre une étude intéressante par les méthodes physiques.

Toutes les homopolymérisations ont été effectuées dans le chlorure de méthylène.

C-III.1. Influence de la nature et de la concentration de l'amorceur

Nous avons utilisé deux amorceurs : le tétrachlorure de titane ($TiCl_4$) et le dichloroéthylaluminium ($AlEtCl_2$). La concentration en monomère était 0,382 M et la température de polymérisation -75°C. Nous avons obtenu les résultats du tableau C-III.1.

Tableau C-III.1. Influence de la nature et de la concentration en amorceur pour la polymérisation cationique du benzofuranne. S = CH_2Cl_2 ; $[M]$ = 0,382 M ; θ = -75°C ; t = 15 mn.

	A = $TiCl_4$				A = $AlEtCl_2$			
$[A]$ mole.l^{-1}	5.10^{-3}	10^{-2}	2.10^{-2}	3.10^{-2}	5.10^{-3}	10^{-2}	2.10^{-2}	3.10^{-2}
$[\eta]$ 100 $cm^3.g^{-1}$ *	0,47	0,88	1,71	1,92	2,05	2,18	2,90	3,60
$\overline{M}_n.10^{-3}$	130	360	550	640	685	740	890	1200
R %	22	70	80	87	71	78	88	95

* dans C_6H_6 à 25°C.

C-III.2. Influence de la température de polymérisation

Nous avons amorcé par $TiCl_4$ (A = 0,01) la polymérisation du benzofuranne en solution dans le chlorure de méthylène ; $[M]$ = 0,382. Le temps de contact entre l'amorceur et le monomère est de 15 minutes. Nous avons obtenu les résultats du tableau C-III.2.

Tableau C-III.2. Polymérisation cationique du benzofuranne. Influence de la température de polymérisation. $[M]$ = 0,382 M ; A = $TiCl_4$; $[A] = 10^{-2}$; t = 15 mn.

θ(°C)	-75	-55	-35	0	25
$[\eta]$ 100 $cm^3.g^{-1}$ *	1,00	0,87	0,76	0,5	0,36
$M_n.10^{-3}$	360	324	294	241	95
R %	71	64	61	55	38

* dans C_6H_6 à 25°C.

C-III.3. Influence de la concentration en monomère

Cette étude a été réalisée dans le chapitre D (étude des constantes de transfert).

C-III.4. Influence de la durée de polymérisation

Les autres paramètres étant fixes, nous avons fait varier la durée de polymérisation de 5 à 30 minutes. Nous avons porté les résultats dans le tableau C-III.3.

Tableau C-III.3. Polymérisation cationique du benzofuranne. Influence de la durée de polymérisation. S = CH_2Cl_2 ; A = $TiCl_4$; $[A] = 10^{-2}$ M ; $\theta = -75°$; $[M] = 0,382$ M.

t(mn)	5	10	15	30
R %	23	50	71	97
$[\eta]^{*}_{100}$ $cm^3.g^{-1}$	0,88	0,92	1,00	1,1
$\bar{M}_n.10^{-3}$	320	340	360	540

* dans C_6H_6 à 25°C.

C-III.5. Remarques sur l'homopolymérisation du benzofuranne

On peut dire que le dichloroéthylaluminium donne des polymères plus linéaires que ceux amorcés par le tétrachlorure de titane. En particulier lorsqu'on augmente la concentration en amorceur, les polymères insolubles apparaissent pour des valeurs plus faibles de $[A]$ quand l'amorceur est $TiCl_4$ au lieu de $AlEtCl_2$.

Comme SIGWALT (41), nous avons trouvé que le taux de conversion augmentait sensiblement proportionnellement à la durée de polymérisation avec une augmentation importante des branchements en fin de réaction ($\bar{M}_n$ augmente fortement mais pas $[\eta]$) ; de même, le taux de conversion et la masse molaire des polymères obtenus augmentent quand la température de polymérisation décroît.

Pour préparer les échantillons utilisés lors de l'étude par les méthodes physiques, nous avons cependant utilisé un amorçage par $TiCl_4$ qui conduit à des polymères plus ramifiés et de masses molaires plus aisément mesurables parce que restant dans des limites raisonnables.

D - CONSTANTES DE TRANSFERT

D-I. GENERALITES

MAYO (36) a établi une relation entre le degré de polymérisation à instant donné $\overline{P}$ et la concentration en monomère : il suffit d'écrire que $\overline{P}$ est égal au rapport de V_p (vitesse de propagation) à V_b (somme des vitesses de toutes les réactions de transfert et de terminaison):

$$\overline{P} = V_p / V_b \qquad [1]$$

avec $$V_p = k_p \left[P_n^+\right] \left[M\right]^x \qquad [2]$$

et $$V_b = \left[P_n^+\right] (k_t + k_m \left[M\right] + k_s \left[S\right] + k_a \left[A\right] + \ldots) \qquad [3]$$

Dans ces relations :

k_p = constante de la vitesse de propagation.

k_t = constante de la vitesse des terminaisons intramoléculaires (terminaisons spontanées).

k_m, k_s, k_a = constantes des vitesses des réactions de transfert au monomère, au solvant, à l'amorceur.

x = 0 ou 1 suivant que la réaction de propagation suit une cinétique du premier ou du deuxième ordre.

En reportant [2] et [3] dans [1], on obtient :

$$\frac{1}{\overline{P}} = \frac{k_m}{k_p} \left[M\right]^{1-x} + \frac{k'_t}{k_p \left[M\right]^x} \qquad [4]$$

où k' représente ici une constante tenant compte de toutes les réactions de transfert.

Quand on effectue une polymérisation, la concentration en monomère passe de $\left[M\right]_o$ à $\left[M\right]_F$ et, en accord avec les calculs de SCHULZ et HARBOTH (37) d'une part et SAKURADA et HIGASHIMURA (38) d'autre part, le degré moyen de polymérisation s'écrit :

$$\bar{\bar{P}} = \int_{[M]_o}^{[M]_F} dM \Big/ \int_{[M]_o}^{[M]_F} 1/\bar{P} \, . \, dM \qquad [5]$$

En reportant l'équation [4] dans l'équation [5], on peut relier le degré moyen de polymérisation en nombre (mesuré par exemple sous forme de $\bar{M}_n$ en osmométrie) à $[M]_o$ et $[M]_F$. On obtient les relations suivantes après intégration :

$$\text{si } x = 0 : \frac{1}{\bar{\bar{P}}} = \frac{k_m}{2\,k_p} \left([M]_o + [M]_F\right) + \frac{k'_t}{k_p} \qquad [6]$$

$$\text{si } x = 1 : \frac{1}{\bar{\bar{P}}} = \frac{k_m}{k_p} + \frac{k'_t}{k_p} \; \frac{\text{Log}\,[M]_o - \text{Log}\,[M]_F}{[M]_o - [M]_F} \qquad [7]$$

C'est cette dernière relation qui correspond par ailleurs au cas le plus fréquemment rencontré parmi les réactions d'homopolymérisation (exemple ci-après : le benzofuranne). Cependant, nous pouvons envisager deux cas où cette relation ne peut être appliquée :

- Taux de conversion faible ($[M]_o \simeq [M]_F$). Le degré d'avancement est suffisamment faible pour qu'on puisse assimiler $[M]_o$ à $[M]_F$ et $\bar{P}$ à $\bar{\bar{P}}$. Les relations précédentes s'écrivent alors :

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{k_m}{k_p} [M]_o + \frac{k'_t}{k_p} \qquad [8] \quad \text{(propagation d'ordre 1)}$$

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{k_m}{k_p} + \frac{k'_t}{k_p} \; \frac{1}{[M]_o} \qquad [9] \quad \text{(propagation d'ordre 2)}$$

- Conversion totale (R % = 100), avec une vitesse de réaction extrêmement grande (durée de polymérisation de l'ordre de quelques

secondes). La relation [7] ne peut s'appliquer puisque Log $[M]_f$ est infini dans le cas où la propagation est du deuxième ordre. Ceci provient du fait que $\frac{1}{\overline{P}} = \frac{V_b}{V_p}$ et que $V_p \longrightarrow 0$ quand $M_f \longrightarrow 0$.

Dans le cas des monomères que nous étudions, ceci correspond à des vitesses de polymérisation extrêmement élevées. Pour essayer cependant de rendre compte du phénomène, nous avons écrit que le degré de polymérisation était identique pour des taux de conversion de 99 % ou 100 % : dans le cas d'une réaction de propagation du deuxième ordre, on obtient alors la relation [10] :

$$\frac{1}{\overline{P}} = \frac{k_m}{k_p} + \frac{4,6}{[M_o]} \frac{k'_t}{k_p} \qquad [10]$$

Dans cette dernière formule, k'_t/k_p n'est pas une mesure absolue de l'importance des transferts autres que ceux au monomère ; cependant les valeurs ainsi obtenues permettront de mesurer la variation des constantes de transferts pour un même monomère en fonction de la température ou de la nature de l'amorceur. C'est cette méthode de travail que nous serons amené à adopter pour l'étude du diméthyl-4,7 indène et du méthyl-6 indène.

D-II. CONSTANTES DE TRANSFERT POUR LA POLYMERISATION DU DIMETHYL-4,7 INDENE

Nous avons déterminé les constantes de transfert pour des polymérisations amorcées par $TiCl_4$ puis $AlC_2H_5Cl_2$ et ceci à deux températures différentes pour chaque amorceur : -75° et -30°C. Nous avons préparé une solution de monomère 0,955 M, puis nous avons réalisé des dilutions successives à partir de cette solution, jusqu'à 0,0478 M.

Les masses molaires moyennes en nombre ont été mesurées par osmométrie. Ces résultats sont portés dans les tableaux D-II.1. à D-II.4. auxquels correspondent les figures D_1 et D_2.

Nous avons également, à titre indicatif, déterminé les constantes de transfert d'après les résultats donnés par EVRARD (29) pour des polymérisations amorcées par $TiCl_4$ et $BF_3O(CH_3)_2$ à -72° et -30°C. (Tableaux D-II.5. à D-II.8. et figures D_3 et D_4).

Tableau D-II.1. Polymérisation cationique du diméthyl-4,7 indène ; S = CH_2Cl_2 ; A = $TiCl_4$; $[A] = 10^{-2}$; θ = -75°C ; Etude en fonction de $[M]_o$

$[M]_o$	R %	$\overline{M}_n . 10^{-3}$	$10^4/\overline{P}$	$1/[M]_o$
0,0478	70	130	11,07	21
0,0717	80	197	7,31	13,8
0,0955	100	227	6,35	10,5
0,119	100	292	4,92	8,4
0,158	100	321	4,48	6,3
0,191	100	398	3,61	5,24
0,239	100	410	3,51	4,2
0,281	100	524	2,75	3,6
0,341	100	520	2,76	3,1
0,397	100	613	2,35	2,52
0,434	100	621	2,32	2,3
0,478	100	617	2,33	2,1
0,53	100	560	2,58	-
0,597	100	532	2,70	-
0,682	100	500	2,82	-
0,795	100	insoluble		-
0,955	100	insoluble		-

Tableau D-II.2. Polymérisation cationique du diméthyl-4,7 indène ; S = CH_2Cl_2 ; A = $TiCl_4$; $[A] = 10^{-2}$; $\theta = -30°$; Etude en fonction de $[M]_o$

$[M]_o$	$\bar{M}_n.10^{-3}$	$10^4/\bar{P}$	$1/[M]_o$
0,0478	180	7,98	21
0,0717	217	6,64	13,8
0,0955	246	5,86	10,5
0,119	294	4,90	8,4
0,158	292	4,92	6,3
0,191	329	4,38	5,24
0,239	344	4,19	4,2
0,281	347	4,15	3,6
0,341	383	3,76	3,1
0,397	382	3,77	2,52
0,434	292	3,67	2,3
0,478	383	3,76	2,1
0,530	360	4,00	x
0,597	332	4,34	x
0,682	321	4,48	x
0,795	298	4,80	x
0,955	220	5,54	x

Dans tous les cas le rendement est de 100 %.

Tableau D-II.3. Polymérisation cationique du diméthyl-4,7 indène ; S = CH_2Cl_2 ; A = $AlEtCl_2$; $[A] = 10^{-2}$; $\theta = -75°C$; Etude en fonction de $[M]_o$.

$[M]_o$	R %	$\bar{M}_n.10^{-3}$	$10^4/\bar{P}$	$1/[M]_o$
0,0478	60	192	7,49	21
0,0717	75	247	5,82	13,8
0,0955	95	292	4,92	10,5
0,119	100	377	3,82	8,4
0,158	100	427	3,37	6,3
0,191	100	556	2,59	5,2
0,239	100	595	2,42	4,2
0,281	100	769	1,87	3,6
0,341	100	757	1,90	3,1
0,397	100	877	1,64	2,5
0,434	100	901	1,60	2,3
0,478	100	893	1,61	2,1
0,53	100	1000	1,44	1,9
0,597	100	940	1,53	
0,682	100	929	1,55	
0,795	100	912	1,58	
0,955	100	906	1,59	

Tableau D-II.4. Polymérisation cationique du diméthyl-4,7 indène ; S = CH_2Cl_2 ; A = $AlEtCl_2$; $[A] = 10^{-2}$; $\theta = -30°C$; Etude en fonction de $[M]_o$.

$[M]_o$	R %	$\bar{M}_n.10^{-3}$	$10^4/\bar{P}$	$1/[M]_o$
0,0478	70	282	5,10	21
0,0717	90	388	3,72	13,8
0,0955	100	465	3,10	10,5
0,119	100	490	2,94	8,4
0,158	100	556	2,59	6,3
0,191	100	662	2,17	5,2
0,239	100	735	1,96	4,2
0,281	100	741	1,94	3,6
0,341	100	763	1,89	3,1
0,397	100	885	1,63	2,5
0,434	100	900	1,60	2,3
0,478	100	877	1,64	2,1
0,53	100	950	1,51	1,9
0,597	100	890	1,62	x
0,682	100	878	1,64	x
0,795	100	847	1,70	x
0,955	100	840	1,72	x

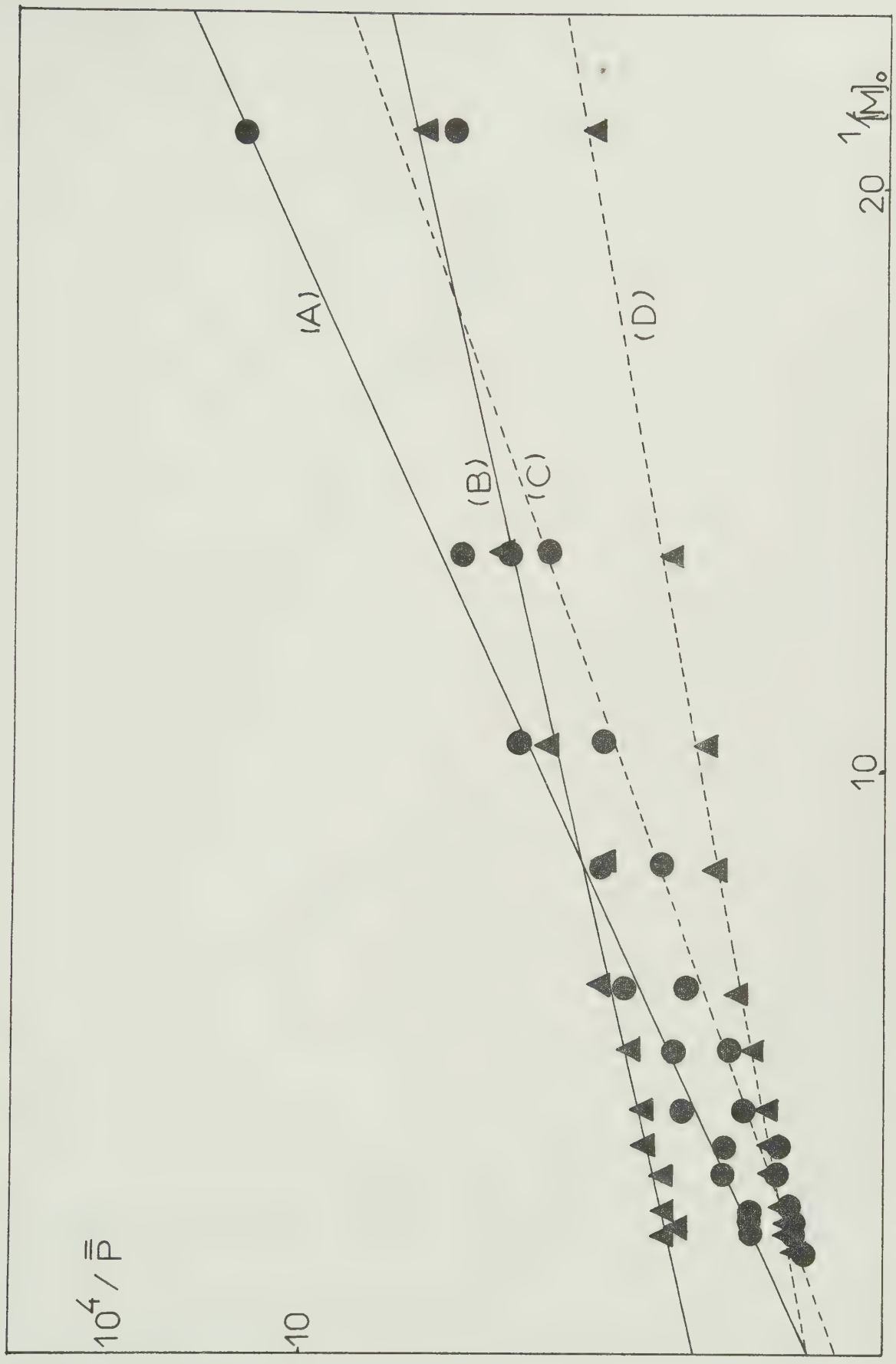


Figure D-1. Détermination des constantes de transfert pour la polymérisation cationique du diméthyl-4,7 indène.
$S = CH_2Cl_2$; $[A] = 10^{-2}$; $10^4/\bar{P} = f(1/[M]_o)$.
Courbe (A) : $A = TiCl_4$; $\theta = -75°C$. Courbe (B) : $A = TiCl_4$; $\theta = -30°C$. Courbe (C) : $A = AlEtCl_2$; $\theta = -75°C$.
Courbe (D) : $A = AlEtCl_2$; $\theta = -30°C$.

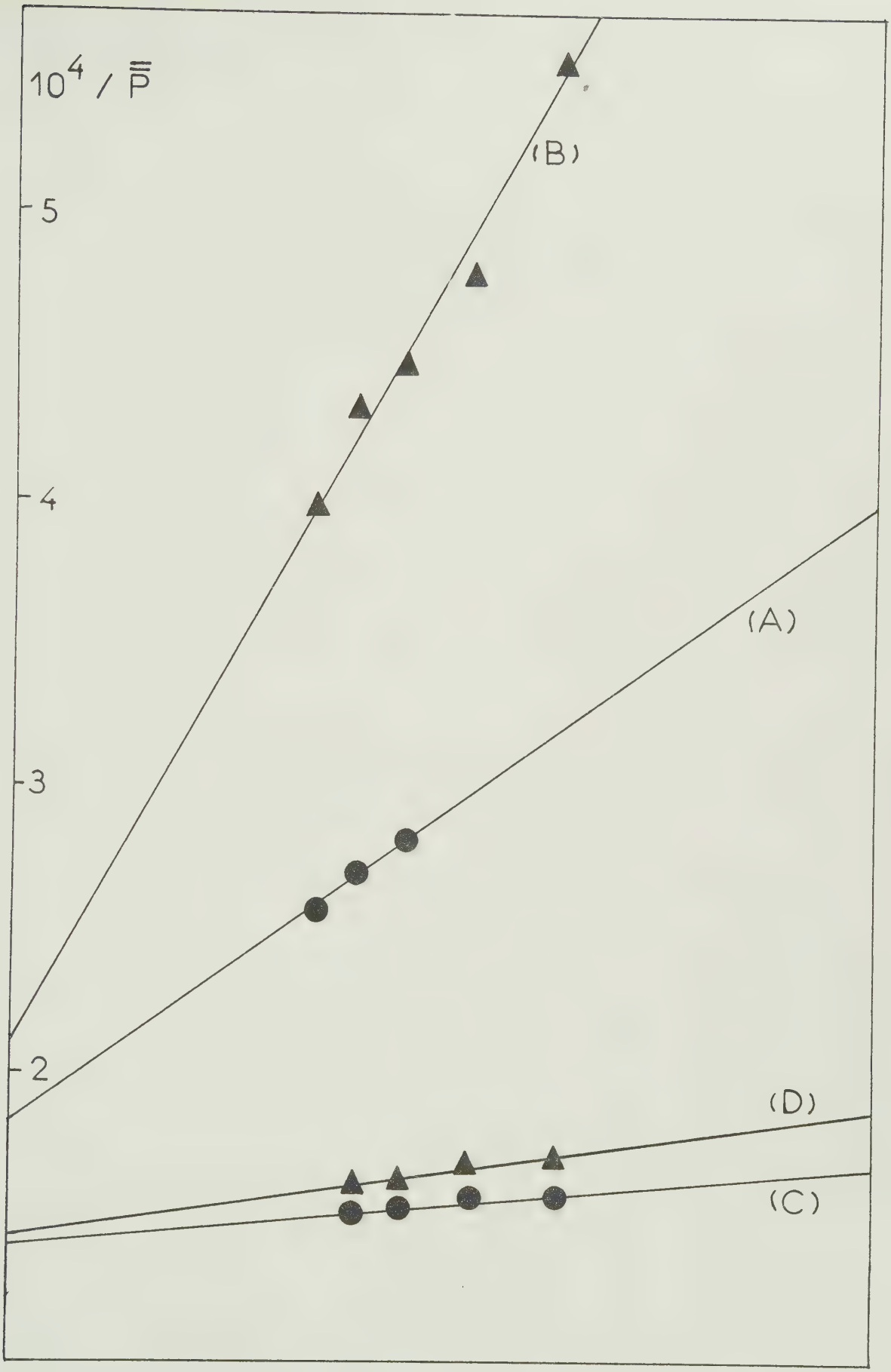


Figure D-2. Détermination des constantes de transfert pour la polymérisation cationique du diméthyl-4,7 indène.
S = CH_2Cl_2 ; $[A]$ = 10^{-2} M ; $10^4/\overline{\overline{P}} = f([M]_o)$.

Courbe (A) : A = $TiCl_4$; θ = -75°C. Courbe (B) : A = $TiCl_4$; θ = -30°C. Courbe (C) : A = $AlEtCl_2$; θ = -75°C.
Courbe (D) : A = $AlEtCl_2$; θ = -30°C.

Tableau D-II.5. Polymérisation cationique du diméthyl-4,7 indène ; S = CH_2Cl_2 ; A = $TiCl_4$; $[A] = 10^{-2}$; θ = -72°C ; Influence de $[M]_o$ d'après EVRARD (29).

$[M]_o$	R %	$\bar{M}_n.10^{-3}$	$10^4/\bar{\bar{P}}$	$1/[M]_o$
0,056	20	120	12	17,9
0,112	100	230	6,3	8,9
0,224	100	350	4,1	4,5
0,448	100	300	4,8	2,2
0,896	100	insoluble		
1,344	100	insoluble		

Tableau D-II.6. Polymérisation cationique du diméthyl-4,7 indène ; S = CH_2Cl_2 ; A = $TiCl_4$; $[A] = 10^{-2}$; θ = -30°C ; Influence de $[M]_o$ d'après EVRARD (29).

$[M]_o$	R %	$\bar{M}_n.10^{-3}$	$10^4/\bar{\bar{P}}$	$1/[M]_o$
0,056	100	200	7,2	17,9
0,112	100	250	5,8	8,9
0,224	100	270	5,3	4,5
0,336	100	360	4,0	3,0
0,448	100	380	3,8	2,2
0,672	100	400	3,6	1,5
0,896	100	340	4,2	1,1
1,12	100	300	4,8	0,9
1,34	100	260	5,5	0,75
2,3	20	insoluble	x	x

Tableau D-II.7. Polymérisation cationique du diméthyl-4,7 indène ; S = CH_2Cl_2 ; A = $BF_3,O(CH_3)_2$; $[A] = 10^{-2}$; $\theta = -72°C$; Influence de $[M]_o$ d'après EVRARD (29).

$[M]_o$	R %	$\bar{M}_n.10^{-3}$	$10^4/\bar{\bar{P}}$	$1/[M]_o$
0,056	10	400	3,6	17,9
0,112	55	480	3,0	8,9
0,224	45	510	2,8	4,5
0,448	20	500	2,9	2,2
0,672	10	220	654	1,5

Tableau D-II.8. Polymérisation cationique du diméthyl-4,7 indène ; S = CH_2Cl_2 ; A = $BF_3,O(CH_3)_2$; $[A] = 10^{-2}$; $\theta = -30°C$; Influence de $[M]_o$ d'après EVRARD (29).

$[M]_o$	R %	$\bar{M}_n.10^{-3}$	$10^4/\bar{\bar{P}}$	$1/[M]_o$
0,056	100	350	4,1	17,9
0,112	100	450	3,2	8,9
0,224	100	900	1,6	4,5
0,448	100	1100	1,3	2,2
0,896	100	1000	1,4	1,1
1,12	85	700	2,05	0,9
1,34	75	500	2,9	0,75

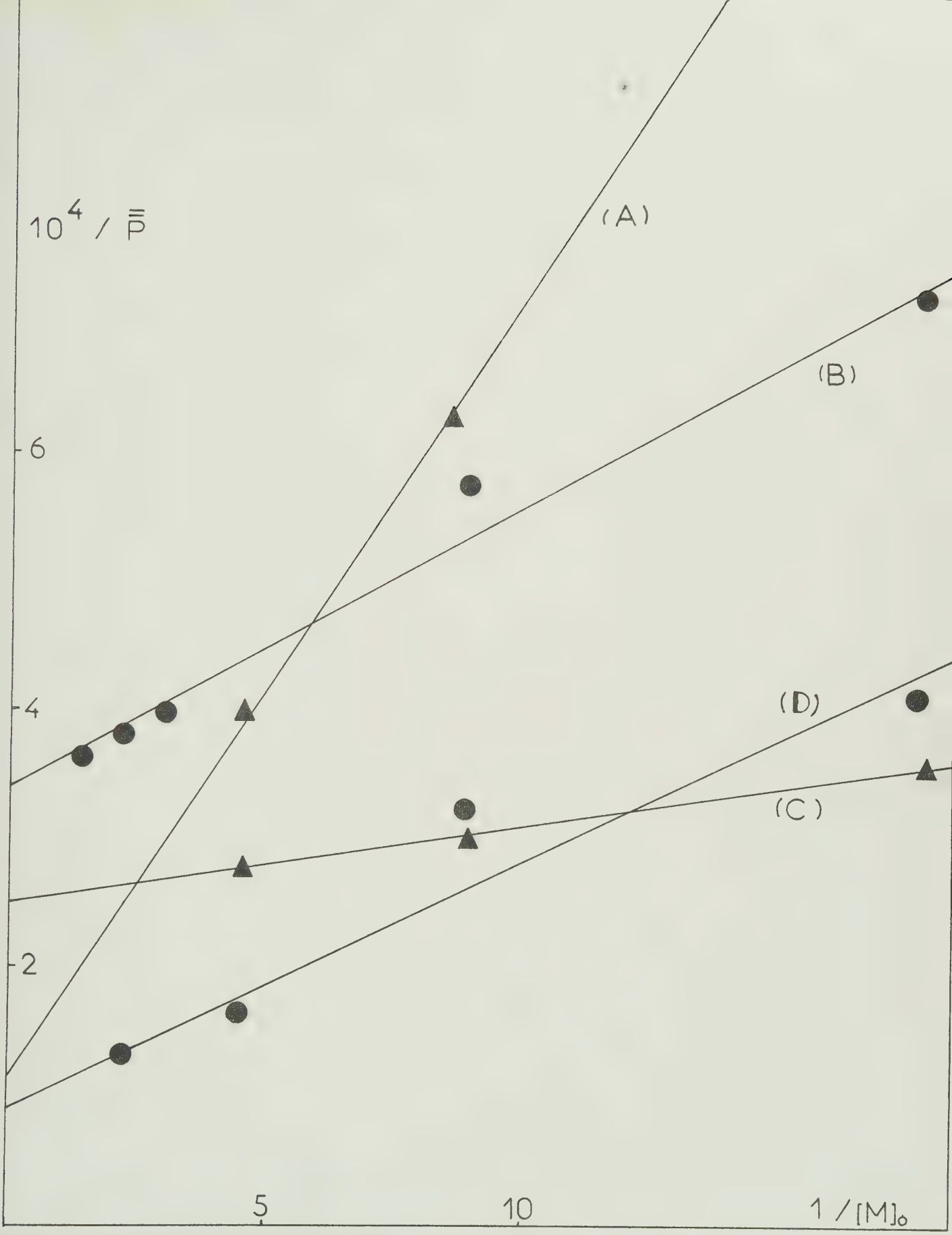


Figure D-3. Détermination des constantes de transfert pour la polymérisation cationique du diméthyl-4,7 indène. S = CH_2Cl_2. $[A] = 10^{-2}$ M ; $10^4/\bar{\bar{P}} = f(1/[M]_o)$.

Courbe (A) : A = $TiCl_4$; θ = -72°C. Courbe (B) : A = $TiCl_4$; θ = -30°C. Courbe (C) : A = $BF_3,O(CH_3)_2$; θ = -72°C. Courbe (D) : A = $BF_3,O(CH_3)_2$; θ = -30°C. D'après EVRARD (29).

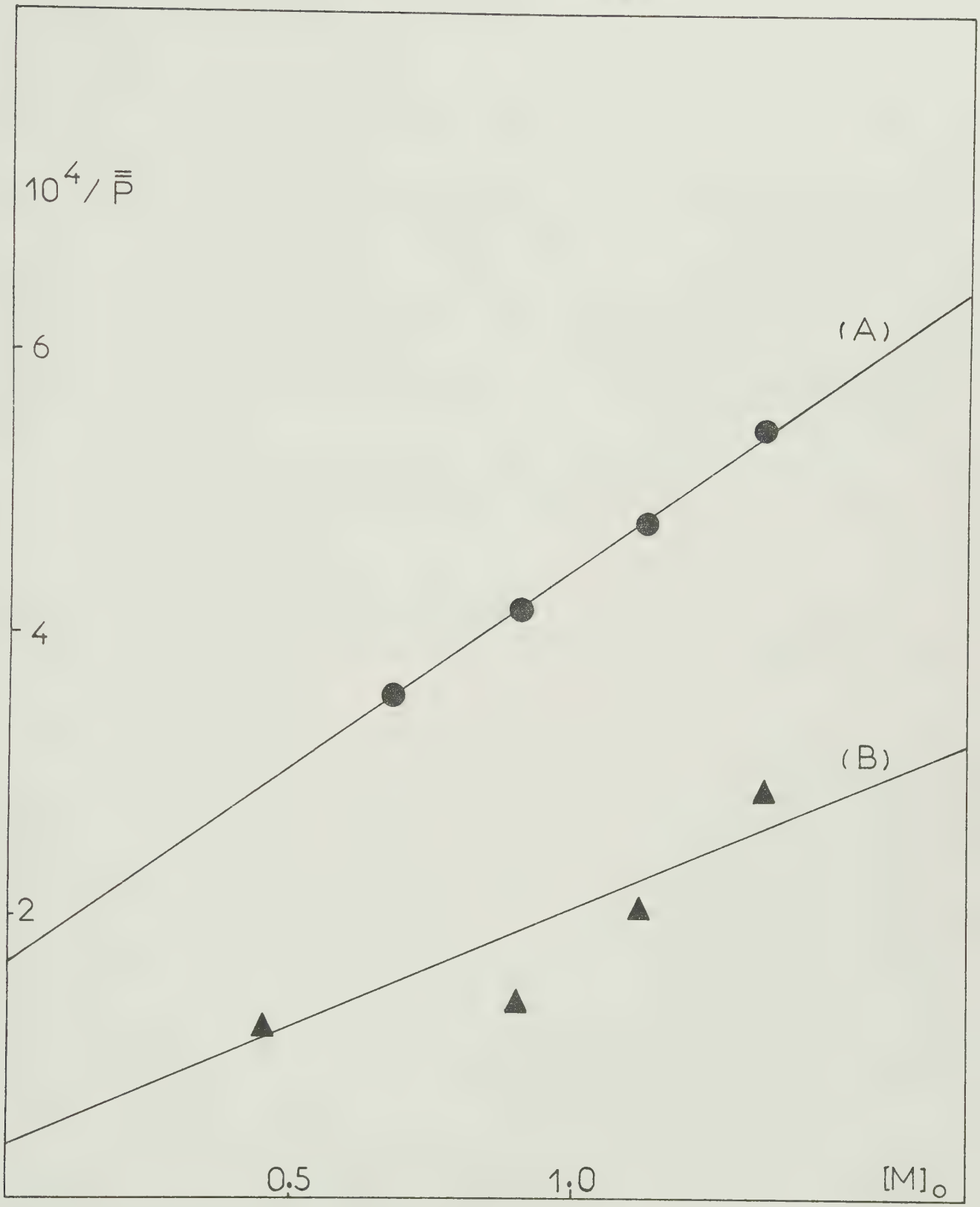


Figure D-4. Détermination des constantes de transfert pour la polymérisation cationique du diméthyl-4,7 indène. S = CH_2Cl_2 ; $[A] = 10^{-2}$ M ; $10^4/\bar{\bar{P}} = f([M]_o)$.

Courbe (A) : A = $TiCl_4$; θ = -30°C.
Courbe (B) : A = $BF_3, O(CH_3)_2$; θ = -30°C.
D'après EVRARD (29).

On peut déduire de ces différentes courbes les conclusions suivantes :

- Au-dessus d'une concentration voisine de 0,5 M, la réaction de propagation passe de l'ordre 2 à l'ordre 1 ($10^4/\bar{P}$ varie alors linéairement avec $[M]_o$ au lieu de $1/[M]_o$). Ceci s'explique par le fait que au-dessus de cette concentration, il y a suffisamment de molécules de monomère en solution pour solvater complètement l'extrémité active de la chaîne et annuler par conséquent l'effet d'une nouvelle augmentation de concentration. La réaction est alors d'ordre zéro par rapport au monomère.

- A partir des droites précédentes, on peut calculer les constantes de transfert dans les différents cas envisagés (tableaux D-II.9. à D-II.12).

Tableau D-II.9. Constantes de transfert pour la polymérisation cationique du diméthyl-4,7 indène (propagation d'ordre 2).

	$A = TiCl_4$ $\theta = -75°C$	$A = TiCl_4$ $\theta = -30°C$	$A = AlEtCl_2$ $\theta = -75°C$	$A = AlEtCl_2$ $\theta = -30°C$
$k_m/k_p.10^4$	1,3	3,2	0,8	1,3
$k'_t/k_p.10^4$ (mole.l^{-1})	0,1	0,05	0,08	0,04

Tableau D-II.10. Constantes de transfert pour la polymérisation cationique du diméthyl-4,7 indène (propagation d'ordre 1).

	$A = TiCl_4$ $\theta = -75°C$	$A = TiCl_4$ $\theta = -30°C$	$A = AlEtCl_2$ $\theta = -75°C$	$A = AlEtCl_2$ $\theta = -30°C$
$k_m/k_p.10^4$ (mole^{-1}.l)	3	11,2	0,4	0,6
$k'_t/k_p.10^4$	1,8	2,1	3,4	3,4

Tableau D-II.11. Constantes de transfert pour la polymérisation cationique du diméthyl-4,7 indène (propagation d'ordre 2). D'après EVRARD (29).

	$A = TiCl_4$ $\theta = -72°C$	$A = TiCl_4$ $\theta = -30°C$	$A = BF_3, O(CH_3)_2$ $\theta = -72°C$	$A = BF_3, O(CH_3)_2$ $\theta = -30°C$
$k_m/k_p.10^4$	1,2	3,4	2,5	0,9
$k'_t/k_p.10^4$ (mole.l^{-1})	0,13	0,05	0,01	0,05

Tableau D-II.12. Constantes de transfert pour la polymérisation cationique du diméthyl-4,7 indène (propagation d'ordre 1). D'après EVRARD (29).

	$A = TiCl_4$ $\theta = -30°C$	$A = BF_3, O(CH_3)_2$ $\theta = -30°C$
$k_m/k_p.10^4$ (mole^{-1}.l)	5,6	3,2
$k'_t/k_p.10^4$	1,7	0,4

Nous pouvons dégager de ces tableaux les remarques suivantes :

1. Il ne saurait être question de comparer les valeurs des constantes de réaction pour une propagation d'ordre 1 avec les constantes correspondantes pour une propagation d'ordre 2 car elles ne sont pas homogènes aux mêmes grandeurs. Cette remarque restera d'ailleurs valable pour la suite de l'étude des constantes de transfert.

2. Pour les réactions de propagation d'ordre 2 ($[M]_o < 0,5$) amorcées par $TiCl_4$, nos résultats sont en excellent accord avec ceux d'EVRARD.

3. Dans tous les cas, les constantes de transfert au monomère augmentent avec la température de polymérisation, ce qui correspond au cas le plus fréquemment observé. Cette augmentation semble de plus se faire aux dépens des transferts autres que celui au monomère.

4. Les réactions de transferts sont moins importantes quand on amorce par $AlEtCl_2$ au lieu de $TiCl_4$.

D-III. CONSTANTES DE TRANSFERTS POUR LA POLYMERISATION DU METHYL-6 INDENE

Nous avons déterminé les constantes de transfert pour des polymérisations amorcées par $TiCl_4$, puis $AlEtCl_2$, aux températures -75°C et -30°C. Pour chaque amorceur nous avons préparé une solution de monomère 0,923 M, puis nous avons réalisé des dilutions successives jusqu'à une concentration de 0,0923 M. Les masses molaires moyennes en nombre ont été mesurées par osmométrie. Certaines d'entre elles, supérieures à 10^6, sont approximatives, l'osmométrie devenant très difficile à mettre en oeuvre dans ce domaine de masses molaires.

Ces résultats sont donnés dans les tableaux D-III.1. à D-III.4. auxquels correspondent les figures D-5 et D-6.

Tableau D-III.1. Polymérisation cationique du méthyl-6 indène ; $S = CH_2Cl_2$; $A = TiCl_4$; $[A] = 10^{-2}$; $\theta = -75°C$; Etude en fonction de $[M]_o$.

$[M]_o$	$\bar{M}_n.10^{-3}$	$10^4/\bar{\bar{P}}$	$1/[M]_o$
0,923	560	3,92	1,08
0,769	627	2,06	1,30
0,659	677	1,91	1,52
0,577	723	1,80	1,73
0,513	810	1,69	1,95
0,420	840	1,72	2,38
0,330	830	1,73	3,03
0,230	690	2,09	4,35
0,154	571	2,52	6,49
0,092	377	3,81	10,83

Dans tous les cas, le rendement était 100 %.

Tableau D-III.2. Polymérisation cationique du méthyl-6 indène ; $S = CH_2Cl_2$; $A = TiCl_4$; $[A] = 10^{-2}$; $\theta = -30°C$; Etude en fonction de $[M]_o$.

$[M]_o$	$\bar{M}_n.10^{-3}$	$10^4/\bar{\bar{P}}$	$1/[M]_o$
0,923	412	3,15	1,08
0,769	450	2,88	1,30
0,659	483	2,68	1,52
0,577	512	2,54	1,73
0,513	540	2,41	1,95
0,420	571	2,52	2,38
0,330	526	2,74	3,03
0,230	439	3,29	4,35
0,154	368	3,91	6,49
0,092	278	5,25	10,83

Dans tous les cas, le rendement était 100 %.

Tableau D-III.3. Polymérisation cationique du méthyl-6 indène ; S = CH_2Cl_2 ; a = $AlEtCl_2$; $[A] = 10^{-2}$; θ = -75°C ; Etude en fonction de $[M]_o$.

$[M]_o$	$\bar{M}_n.10^{-6}$	$10^4/\bar{\bar{P}}$	$1/[M]_o$
0,923	1,04	1,25	1,08
0,769	1,14	1,14	1,30
0,659	1,23	1,06	1,52
0,577	1,31	0,99	1,73
0,513	1,60	0,95	1,95
0,420	1,69	0,85	2,38
0,330	1,44	1,00	3,03
0,230	1,41	1,02	4,35
0,154	1,02	1,41	6,49
0,092	0,82	1,75	10,83

Dans tous les cas, le rendement était 100 %.

Tableau D-III.4. Polymérisation cationique du méthyl-6 indène ; S = CH_2Cl_2 ; A = $AlEtCl_2$; $[A] = 10^{-2}$; θ = -30°C ; Etude en fonction de $[M]_o$.

$[M]_o$	$\bar{M}_n.10^{-6}$	$10^4/\bar{\bar{P}}$	$1/[M]_o$
0,923	0,79	1,64	1,08
0,769	0,88	1,48	1,30
0,659	0,96	1,35	1,52
0,577	1,03	1,26	1,73
0,513	1,09	1,18	1,95
0,420	1,17	1,23	2,38
0,330	1,15	1,25	3,03
0,230	$0,90_5$	1,59	4,35
0,154	0,73	1,98	6,49
0,092	$0,52_5$	2,74	10,83

Dans tous les cas, le rendement était 100 %.

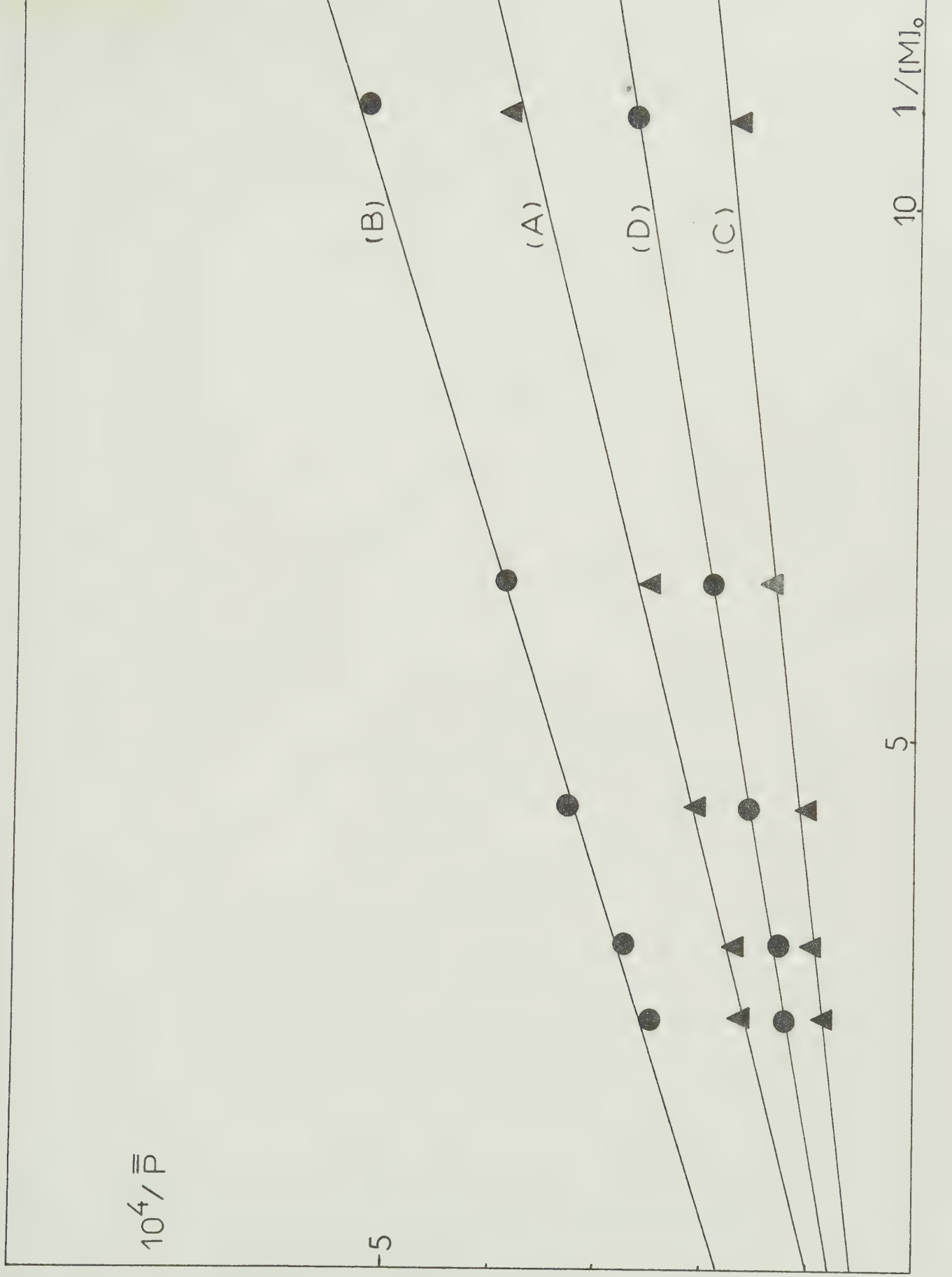


Figure D-5. Détermination des constantes de transfert pour la polymérisation cationique du méthyl-6 indène. S = CH_2Cl_2 ; $[A] = 10^{-2}$ M ; $10^4/\bar{P} = f(1/[M]_o)$.

Courbe (A) : A = $TiCl_4$; θ = -75°C. Courbe (B) : A = $TiCl_4$; θ = -30°C. Courbe (C) : A = $AlEtCl_2$; θ = -75°C. Courbe (D) : A = $AlEtCl_2$; θ = -30°C.

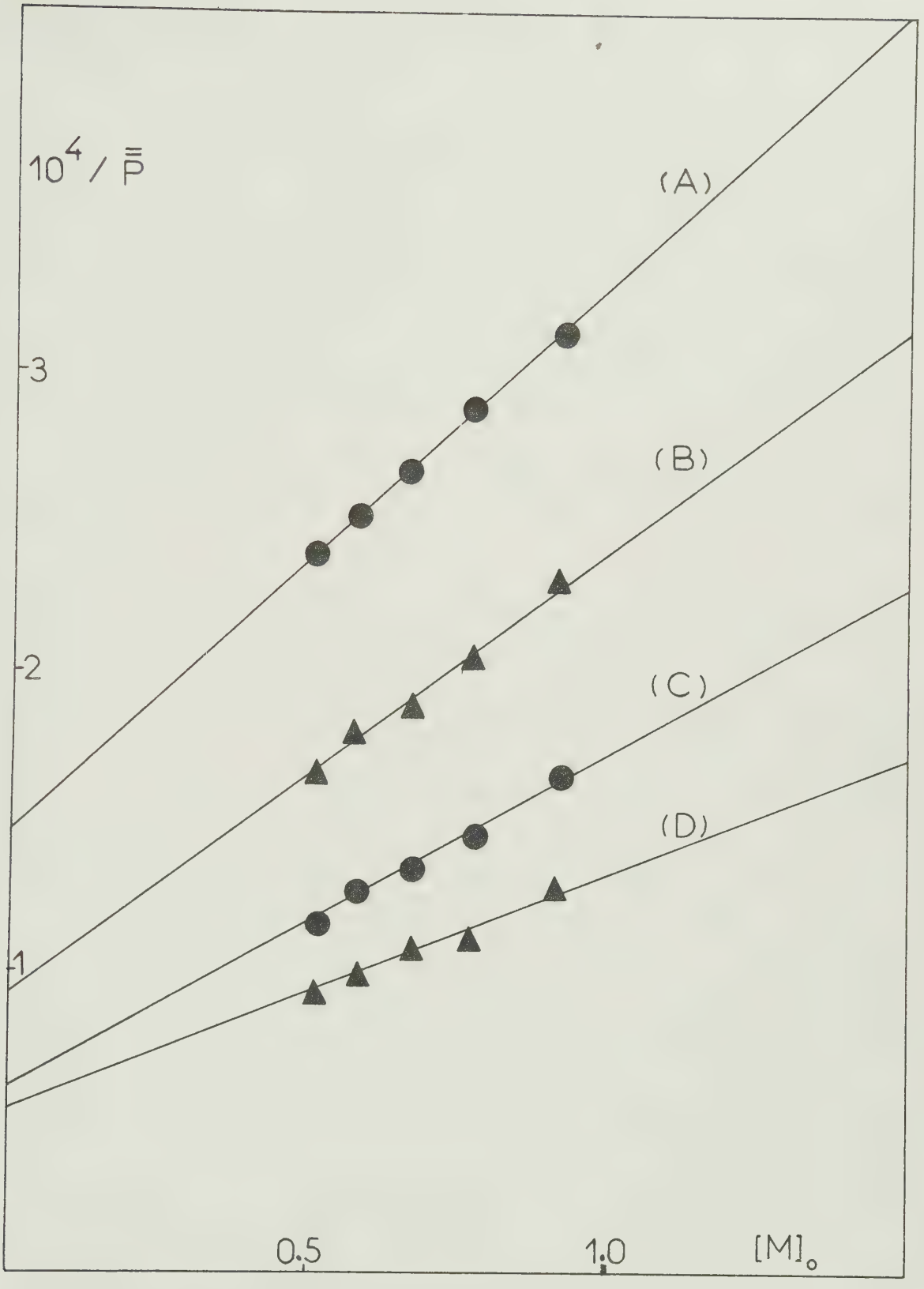


Figure D-6. Détermination des constantes de transfert pour la polymérisation cationique du méthyl-6 indène. S = CH_2Cl_2 ; $[A] = 10^{-2}$ M ; $10^4/\bar{P} = f([M]_o)$.

Courbe (A) : A = $TiCl_4$; θ = -30°C. Courbe (B) ; A = $TiCl_4$; θ = -75°C. Courbe (C) : A = $AlEtCl_2$; θ = -30°C.
Courbe (D) : A = $AlEtCl_2$; θ = -75°C.

On peut déduire de ces différentes courbes les conclusions suivantes :

- Comme pour le diméthyl-4,7 indène, il existe un seuil de concentration, voisin de 0,5 M, au-delà duquel la réaction de propagation passe de l'ordre 2 à l'ordre 1 (ordre 0 par rapport au monomère) : la solution est alors assez concentrée en monomère pour que celui-ci solvate totalement l'extrémité active de la chaîne.

- A partir des droites précédentes, on peut calculer les constantes de transferts dans les différents cas envisagés. (Tableaux D-III.5. et D-III.6.).

Tableau D-III.5. Constantes de transfert pour la polymérisation cationique du méthyl-6 indène (propagation d'ordre 2).

	$A = TiCl_4$ $\theta = -75°C$	$A = TiCl_4$ $\theta = -30°C$	$A = AlEtCl_2$ $\theta = -75°C$	$A = AlEtCl_2$ $\theta = -30°C$
$k_m/k_p.10^4$	1,0	1,8	0,6	0,8
$k'_t/k_p.10^4$ (mole.l^{-1}	0,03	0,04	0,05	0,02

Tableau D-III.6. Constantes de transfert pour la polymérisation cationique du méthyl-6 indène (propagation d'ordre 1).

	$A = TiCl_4$ $\theta = -75°C$	$A = TiCl_4$ $\theta = -30°C$	$A = AlEtCl_2$ $\theta = -75°C$	$A = AlEtCl_2$ $\theta = -30°C$
$k_m/k_p.10^4$ (mole^{-1}.l)	2,9	3,6	0,8	1,1
$k'_t/k_p.10^4$	0,9	1,5	$0,5_5$	0,6

Nous pouvons tirer de ces tableaux les remarques suivantes :

1. Dans tous les cas, les constantes de transferts augmentent avec la température de polymérisation, ce qui correspond au cas le plus fréquemment observé.

2. Les réactions de transferts sont moins importantes quand on amorce par $AlEtCl_2$ au lieu de $TiCl_4$.

3. D'une manière générale, les transferts sont moins importants pour la polymérisation du méthyl-6 indène, que pour celle du diméthyl-4,7 indène.

D-IV. CONSTANTES DE TRANSFERT POUR LA POLYMERISATION CATIONIQUE DU BENZOFURANNE

Nous avons déterminé les constantes de transfert pour des polymérisations amorcées par $TiCl_4$, puis $AlC_2H_5Cl_2$, et ceci aux températures de -75°C et -30°C pour chaque amorceur.

Nous avons préparé une solution de monomère 0,918 M, puis nous avons opéré des dilutions successives. Les masses molaires moyennes en nombre ont été mesurées par osmométrie.

Ces résultats sont portés dans les tableaux D-IV.1. à D-IV.4. auxquels correspondent les figures D-7 et D-8.

Tableau D-IV.1. Polymérisation cationique du benzofuranne ;
$S = CH_2Cl_2$; $A = TiCl_4$; $[A] = 10^{-2}$; $\theta = -75°C$;
Etude en fonction de $[M]_o$.

$[M]_o$	R %	$\bar{M}_n . 10^{-3}$	$10^4/\bar{P}$	$\frac{Log[M]_o - Log[M]_f}{[M]_o - [M]_f}$	$\frac{[M]_o + [M]_f}{2}$
0,115	15	200	5,90	9,41	-
0,187	44	254	4,65	7,70	-
0,230	49,5	280	4,21	6,02	-
0,344	70	340	3,47	4,95	-
0,382	71	360	3,28	4,50	-
0,459	73	400	2,95	3,86	-
0,574	78	430	2,75	3,36	0,511
0,689	82	400	2,95	-	0,627
0,804	88	370	3,19	-	0,756
0,918	93	320	3,69	-	0,881

Tableau D-IV.2. Polymérisation cationique du benzofuranne ;
$S = CH_2Cl_2$; $A = TiCl_4$; $[A] = 10^{-2}$; $\theta = 0°C$;
Etude en fonction de $[M]_o$.

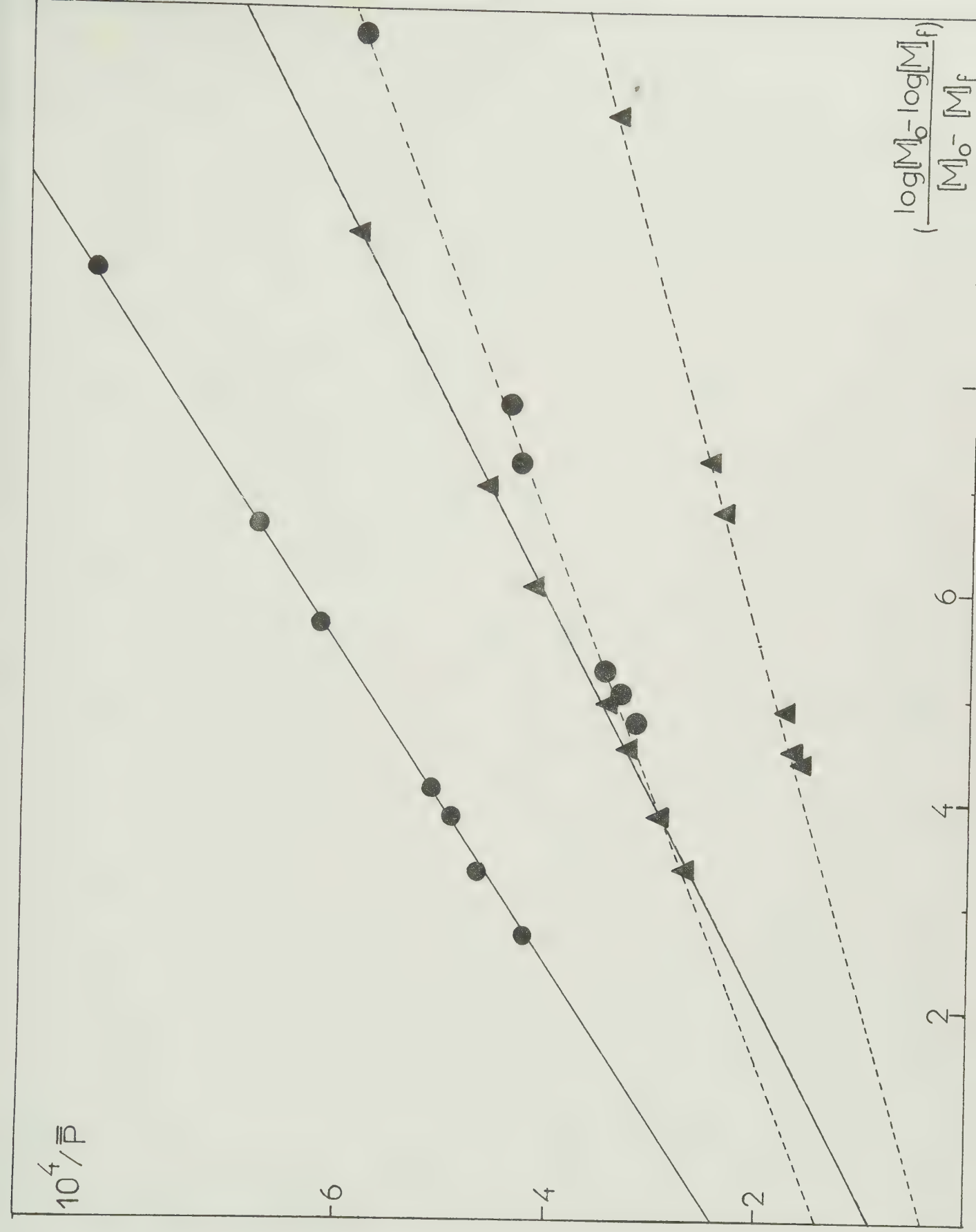
$[M]_o$	R %	$\bar{M}_n . 10^{-3}$	$10^4/\bar{P}$	$\frac{Log[M]_o - Log[M]_f}{[M]_o - [M]_f}$	$\frac{[M]_o + [M]_f}{2}$
0,115	12	159	7,40	8,97	
0,187	36	172	6,85	6,62	
0,230	43	190	6,20	5,66	
0,344	51	229	5,15	4,07	
0,382	55	241	4,90	3,80	
0,459	59	251	4,70	3,29	
0,574	61	278	4,25	2,68	0,462
0,689	63	251	4,71	-	0,561
0,804	67	232	5,09	-	0,671
0,918	72	196	6,02	-	0,789

Tableau D-IV.3. Polymérisation cationique du benzofuranne ;
$S = CH_2Cl_2$; $A = AlEtCl_2$; $[A] = 5.10^{-3}$; $\theta = -75°C$;
Etude en fonction de $[M]_o$.

$[M]_o$	R %	$M_n.10^{-3}$	$10^4/\bar{P}$	$\frac{Log[M]_o - Log[M]_F}{[M]_o - [M]_F}$	$\frac{[M]_o + [M]_F}{2}$
0,115	33	337	3,50	10,54	-
0,187	49	472	2,50	7,32	-
0,230	62	493	2,40	6,79	-
0,344	68	662	1,78	4,85	-
0,382	71	685	1,72	4,53	-
0,459	81	725	1,63	4,40	-
0,574	92	730	1,60	4,75	0,551
0,689	98	654	1,81	-	0,682
0,804	100	641	1,84	-	0,804
0,918	100	562	2,10	-	0,918

Tableau D-IV.4. Polymérisation cationique du benzofuranne ;
$S = CH_2Cl_2$; $A = AlEtCl_2$; $[A] = 5.10^{-3}$; $\theta = 0°C$;
Etude en fonction de $[M]_o$.

$[M]_o$	R %	$M_n.10^{-3}$	$10^4/\bar{P}$	$\frac{Log[M]_o - Log[M]_F}{[M]_o - [M]_F}$	$\frac{[M]_o + [M]_F}{2}$
0,115	42	199	5,94	11,24	-
0,187	56	262	4,50	7,85	-
0,230	68	273	4,32	7,23	-
0,344	73	339	3,48	5,17	-
0,382	77	346	3,41	4,97	-
0,459	85	357	3,30	4,79	-
0,574	95	350	3,37	5,39	0,560
0,689	100	325	3,64	-	0,689
0,804	100	301	3,92	-	0,804
0,918	100	279	4,24	-	0,918

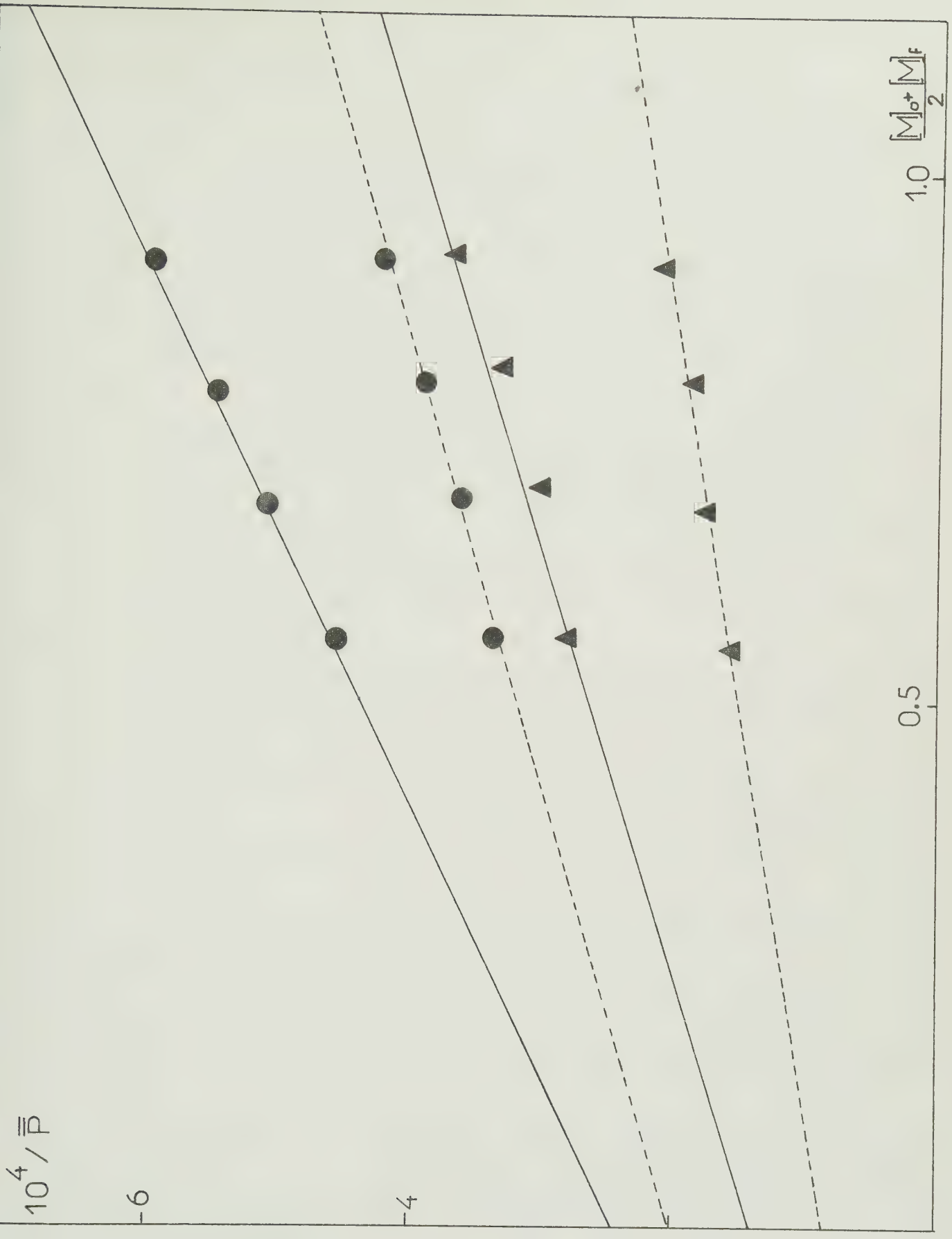


ure D-7. Détermination des constantes de transfert pour la polymérisation cationique du benzofuranne. S = CH_2Cl_2.

$$10^4/\bar{\bar{P}} = f\left(\frac{\log [M]_o - \log [M]_F}{[M]_o - [M]_F}\right)$$

—— ● A = $TiCl_4$ ($[A] = 10^{-2}$), $\theta = 0°C$; —— ▲ A = $TiCl_4$ ($[A] = 10^{-2}$), $\theta = -75°C$

--- ● A = $AlEtCl_2$ ($[A] = 5.10^{-3}$, $\theta = 0°C$; --- ▲ A = $AlEtCl_2$ ($[A] = 5.10^{-3}$), $\theta = -75°$



ure D-8. Détermination des constantes de transfert pour la polymérisation cationique du benzofuranne. S = CH_2Cl_2.

$$10^4/\bar{P} = f\left(\frac{[M]_o + [M]_F}{2}\right)$$

—— ● A = $TiCl_4$ ($[A] = 10^{-2}$), θ = 0°C ; —— ▲ A = $TiCl_4$ ($[A] = 10^{-2}$), θ = -75°C
--- ● A = $AlEtCl_2$ ($[A] = 5.10^{-3}$, θ = 0°C ; --- ▲ A = $AlEtCl_2$ ($[A] = 5.10^{-3}$; θ = -75°C

On peut déduire de ces différentes études les conclusions suivantes :

- Au-delà d'une concentration initiale en monomère comprise entre 0,5 et 0,6 M, la réaction de propagation passe de l'ordre 2 à l'ordre 1 (ordre 0 par rapport au monomère): l'extrémité active de la chaîne est totalement solvatée par les molécules de monomère.

- Dans le cas d'un amorçage par $AlEtCl_2$, on constate que pour une même concentration initiale en monomère, le taux de conversion augmente avec la température, alors que la masse molaire moyenne en nombre diminue : il doit donc y avoir apparition de nombreux transferts.

- A partir des graphes précédents, on peut calculer les constantes de transfert dans les différents cas envisagés (tableaux D-IV.5. et D-IV.6.).

Tableau D-IV.5. Constantes de transfert pour la polymérisation cationique du benzofuranne (propagation d'ordre 2).

	$A = TiCl_4$ $\theta = -75°C$	$A = TiCl_4$ $\theta = 0°C$	$A = AlEtCl_2$ $\theta = -75°C$	$A = AlEtCl_2$ $\theta = 0°C$
$k_m/k_p.10^4$	0,95	2,4	0,4	1,4
$k'_t/k_p.10^4$ (mole.l^{-1})	0,5	0,7	0,3	0,4

Tableau D-IV.6. Constantes de transfert pour la polymérisation cationique du benzofuranne (propagation d'ordre 1).

	$A = TiCl_4$ $\theta = -75°C$	$A = TiCl_4$ $\theta = 0°C$	$A = AlEtCl_2$ $\theta = -75°C$	$A = AlEtCl_2$ $\theta = 0°C$
$k_m/k_p.10^4$ (mole^{-1}.l)	2,5	3,5	1,4	2,4
$k'_t/k_p.10^4$	1,4	2,4	0,8	2

Nous pouvons tirer de ces tableaux les remarques suivantes :

1. Dans tous les cas, les constantes de transferts augmentent avec la température de polymérisation.

2. Les réactions de transferts sont moins importantes quand on amorce par $AlEtCl_2$ au lieu de $TiCl_4$.

3. Les constantes de transferts au monomère (réaction de propagation d'ordre 2) sont du même ordre de grandeur que celles trouvées lors de l'étude du méthyl-6 indène et du diméthyl-4,7 indène.

E - RAPPORTS DE REACTIVITE

E-I. GENERALITES

E-I.1. Définition - Rappels

Lorsque deux monomères M_1 et M_2 entrent en copolymérisation cationique, ils le font selon les quatre équations :

$$\sim M_1^+ + M_1 \xrightarrow{k_{11}} \sim M_1M_1^+ \qquad (1)$$

$$\sim M_1^+ + M_2 \xrightarrow{k_{12}} \sim M_1M_2^+ \qquad (2)$$

$$\sim M_2^+ + M_1 \xrightarrow{k_{21}} \sim M_2M_1^+ \qquad (3)$$

$$\sim M_2^+ + M_2 \xrightarrow{k_{22}} \sim M_2M_2^+ \qquad (4)$$

Si, en première approximation on ne tient compte que de l'intervention du motif terminal, en négligeant l'influence du précédent, on peut écrire que les fractions molaires dM_1 et dM_2 des monomères M_1 et M_2 qui entrent en réaction à un instant donné sont liées par l'équation :

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{M_1}{M_2}\,\frac{r_1M_1 + M_2}{r_2M_2 + M_1} \qquad [1]$$

où M_1 et M_2 sont les fractions molaires des monomères en présence à l'instant considéré et r_1 et r_2 les rapports de réactivité des deux monomères, définis par :

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{et} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Le rapport de réactivité mesure donc la préférence qu'a un cation à entrer en réaction avec son propre monomère ou avec le monomère antagoniste.

Si on laisse la copolymérisation se développer suffisamment peu pour que le taux de conversion soit faible, on pourra exploiter directement la relation [1] en écrivant :

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{r_1 M_1 + M_2}{r_2 M_2 + M_1} \quad \frac{M_1^o}{M_2^o} \cdot \frac{r_1 M_1^o + M_2^o}{r_2 M_2^o + M_1^o} \qquad [2]$$

où M_1^o et M_2^o sont les fractions molaires des deux monomères au temps t = 0 et m_1 et m_2 les fractions molaires dans le copolymère.

Ce type d'exploitation des rapports de réactivité constitue la méthode dite "différentielle", que l'on utilise pour des taux de conversion inférieurs à 10 %. Il suffira donc de mesurer m_1 et m_2 dans des copolymères préparés à partir de mélanges des monomères de fractions molaires M_1^o et M_2^o.

C'est cette méthode de détermination de r_1 et r_2 que nous emploierons dans la suite de ce travail.

E-I.2. Détermination pratique de r_1 et r_2

Nous avons utilisé deux méthodes pour exploiter la relation 2 .

E-I.2.a - Méthode "des intersections"

Une des méthodes les plus fréquemment employées consiste à développer la relation 2 , de façon à avoir pour chaque ensemble de valeurs de m_1, m_2, M_1^o, M_2^o une droite $r_1 = f(r_2)$. On obtient un faisceau de droites dont les intersections délimitent une zone polygonale dont le barycentre des sommets détermine r_1 et r_2 et dont les coordonnées extrêmes indiquent la précision des mesures.

Dans la pratique, on part de solutions équimolaires et on mélange des volumes V_1 et V_2. ($V_1 + V_2$ = cte). On dose ensuite dans le copolymère : on obtient les masses p_1 et p_2 de chaque monomère (masses molaires A_1 et A_2) dans le copolymère. On trace alors les droites selon la formule :

$$r_1 = \frac{p_1}{p_2} \cdot \frac{A_1}{A_2} \cdot \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^2 r_2 + \left(\frac{p_1}{p_2} \cdot \frac{A_2}{A_1} - 1\right) \frac{V_2}{V_1}$$

Nous noterons par la suite :

$$r_1 = a\, r_2 + b$$

E-I.2.b - Méthode "linéaire"

Nous avons utilisé également une méthode "linéaire" mise au point récemment par KELEN et TUDOS (34)

Cette méthode permet de déterminer si les équations envisagées pour décrire la copolymérisation sont correctes. De plus, elle est très simple à mettre en oeuvre. On trace la fonction :

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right) \xi - \frac{r_2}{\alpha}$$

où $\eta = \frac{G}{\alpha + F}$ et $\xi = \frac{F}{\alpha + F}$

avec $F = X^2/Y$ $\qquad G = \frac{X(Y-1)}{Y}$

et $\alpha = \sqrt{F_{minimum} \cdot F_{Maximum}} = \sqrt{F_m \cdot F_M}$

les fonctions F et G étant calculées à partir de $X = \frac{M_1}{M_2}$ et $Y = \frac{m_1}{m_2}$

On voit que si on porte η en ordonnée et ξ en abscisse, on obtient $\frac{r_2}{\alpha}$ comme étant l'ordonnée pour $\xi = 0$ et r_1 celle pour $\xi = 1$.

E-I.3. Expression des résultats

Dans ce qui suit, nous donnerons, pour rendre compte des différentes expériences, les valeurs de X, Y, F, G, η, ξ, a, b ; ces différentes grandeurs étant définies dans le paragraphe E-I.2.

E-I.4. Influence de la température - Enthalpies et entropies d'activation

Les quatre constantes de vitesse des équations de copolymérisation écrites précédemment dépendent de la température à laquelle est effectuée la réaction, par la relation :

$$k_{ij} = A_{ij} \exp\left(-\frac{\Delta H^{*}_{ij}}{RT}\right)$$

où A_{ij} est le facteur de fréquence et ΔH^{*}_{ij} l'enthalpie d'activation.

D'autre part, A_{ij} a pour valeur : $A_{ij} = \exp(\Delta S^{*}_{ij})$, ΔS^{*}_{ij} étant l'entropie d'activation.

Le rapport de réactivité, $r_{ij} = \frac{k_{ii}}{k_{ij}}$ est donc, lui aussi, lié à la température par la relation :

$$r_{ij} = \exp\left(\frac{\Delta S^{*}_{ii} - \Delta S^{*}_{ij}}{R}\right) . \exp\left(-\frac{\Delta H^{*}_{ii} - \Delta H^{*}_{ij}}{RT}\right)$$

L'étude des variations des rapports de réactivité en fonction de la température permet donc de mettre en évidence les grandeurs enthalpiques et entropiques suivantes :

$$\Delta S^{*}_{11} - \Delta S^{*}_{12} \qquad \Delta H^{*}_{11} - \Delta H^{*}_{12}$$

$$\Delta S^{*}_{22} - \Delta S^{*}_{21} \qquad \Delta H^{*}_{22} - \Delta H^{*}_{21}$$

Dans la pratique, elles seront déterminées à l'aide de la pente et de l'ordonnée à l'origine des droites obtenues en portant en abscisse $\frac{1}{T}$ et en ordonnée Log r_1 et Log r_2 :

$$\text{Log } r_1 = \frac{\Delta S^{*}_{11} - \Delta S^{*}_{12}}{R} - \frac{\Delta H^{*}_{11} - \Delta H^{*}_{12}}{RT}$$

$$\text{Log } r_2 = \frac{\Delta S^{*}_{22} - \Delta S^{*}_{21}}{R} - \frac{\Delta H^{*}_{22} - \Delta H^{*}_{21}}{RT}$$

E-II. ETUDE DU SYSTEME DIMETHYL-4,7 INDENE/STYRENE

Nous avons opéré dans les conditions suivantes :

Solvant : CH_2Cl_2

Amorceur : $TiCl_4$

$[TiCl_4] = 10^{-2}$ M

[Monomère] = 0,2 M

Températures : θ°C = -75, -35, 0, +20.

Dans toute la suite de cette étude, nous affecterons l'indice 1 au diméthyl-4,7 indène et l'indice 2 au styrène.

Nous avons déterminé les r_1 et r_2 aux quatre températures, à la fois par la méthode "linéaire" et celle dite "des intersections". Notons que la grande réactivité du diméthyl-4,7 indène quand la température augmente (en particulier à 0 et 20°C), nous a empêché d'obtenir des dosages correspondant à X = 4 car la fraction des motifs styrène dans le copolymère n'était alors plus décelable analytiquement. Pour cette même raison, les valeurs de r_2 déterminées sont entachées d'une erreur très importante.

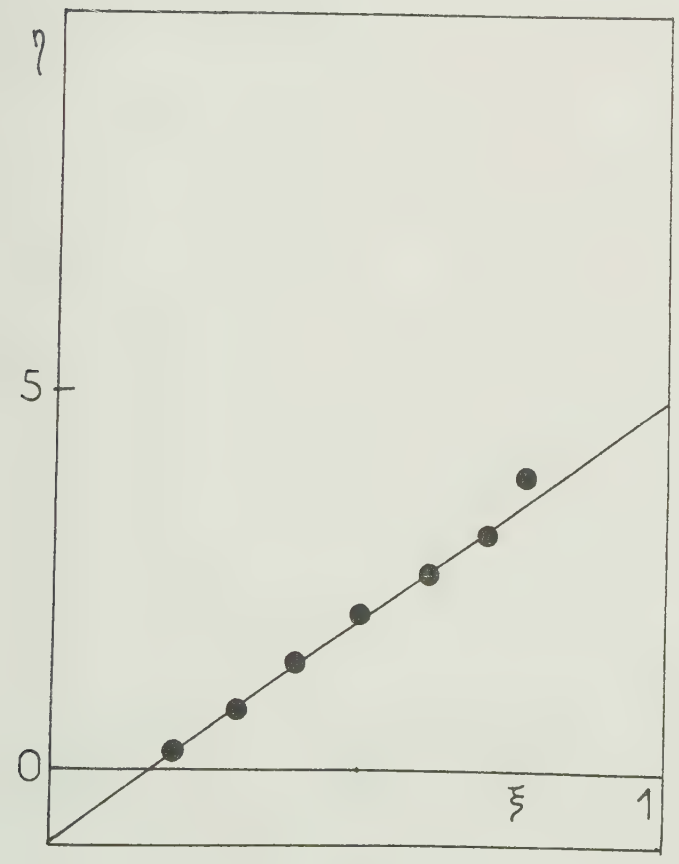
Nous obtenons les résultats portés dans les tableaux E-II.1., E-II.2., E-II.3. et E-II.4., auxquels correspondent les figures E_1 à E_8.

Tableau E-II.1. Détermination des rapports de réactivité diméthyl-4,7 indène/styrène
S = CH_2Cl_2 ; A = $TiCl_4$; θ = -75°C.

Exp n°	X	Y	F	G	ξ	η	a	b
1	0,25	1,22	0,051	0,045	0,21	0,18	19,5	0,9
2	0,428	2,1	0,087	0,224	0,31	0,79	11,4	2,6
3	0,666	3,28	0,135	0,463	0,41	1,39	7,4	3,4
4	1,0	5,03	0,199	0,801	0,50	2,02	5,0	4,0
5	1,5	7,31	0,308	1,294	0,61	2,56	3,25	4,2
6	2,33	11,29	0,482	2,126	0,71	3,13	2,1	4,4
7	4	20,80	0,769	3,808	$0,79_5$	3,94	*	*

$\alpha = 0,198_5$

* droite éliminée car s'écartant trop des 6 premières.



g. E-1. Diméthyl-4,7 indène/styrène ;
θ = -75°C ; méthode "linéaire" ;
$r_1 = 4,8$; $r_2 = 0,2$.

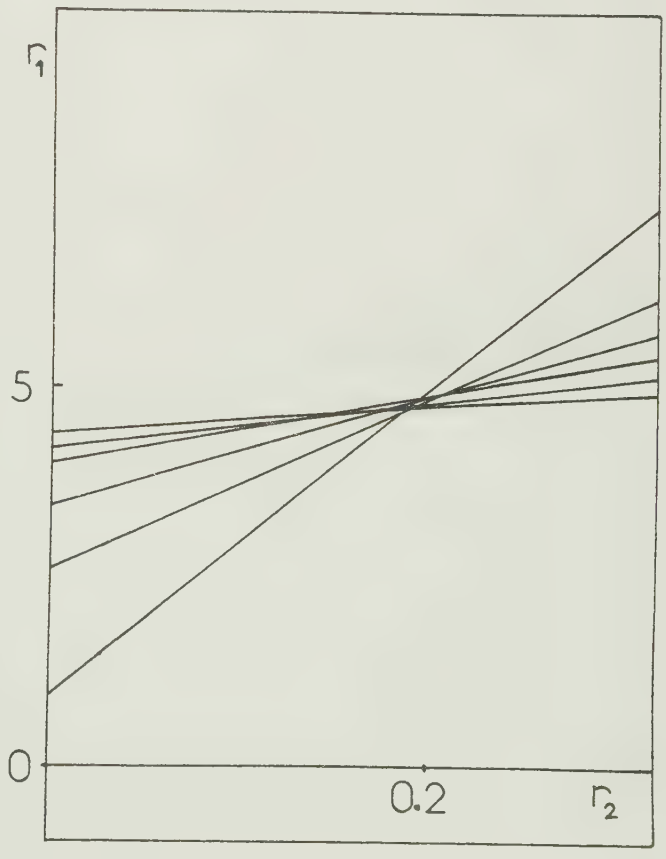


Fig. E-2. Diméthyl-4,7 indène/styrène ;
θ = -75°C ;
méthode des "intersections" ;
$r_1 = (4,85 \pm 0,15)$;
$r_2 = (0,2 \pm 0,04)$.

Tableau E-II.2. Détermination des rapports de réactitivé diméthyl-4,7 indène/styrène
S = CH_2Cl_2 ; A = $TiCl_4$; θ = -35°C.

Exp n°	X	Y	F	G	ξ	η	a	b
1	0,25	2,42	0,026	0,147	0,20	$1,1_5$	*	*
2	0,428	4,41	0,042	0,331	$0,28_5$	2,3	24,04	7,96
3	0,666	6,72	0,066	0,567	0,39	3,4	15,13	8,58
4	1,0	10,15	$0,098_5$	0,901	0,49	4,5	10,15	9,15
5	1,5	15,33	0,147	1,402	0,59	5,6	6,81	9,55
6	2,33	23,47	0,232	2,233	0,69	6,7	4,31	9,62
7	4	39,85	$0,401_5$	3,900	0,80	$7,7_5$	2,49	9,7

α = 0,102

* droites éliminées car s'écartant trop des 6 autres.

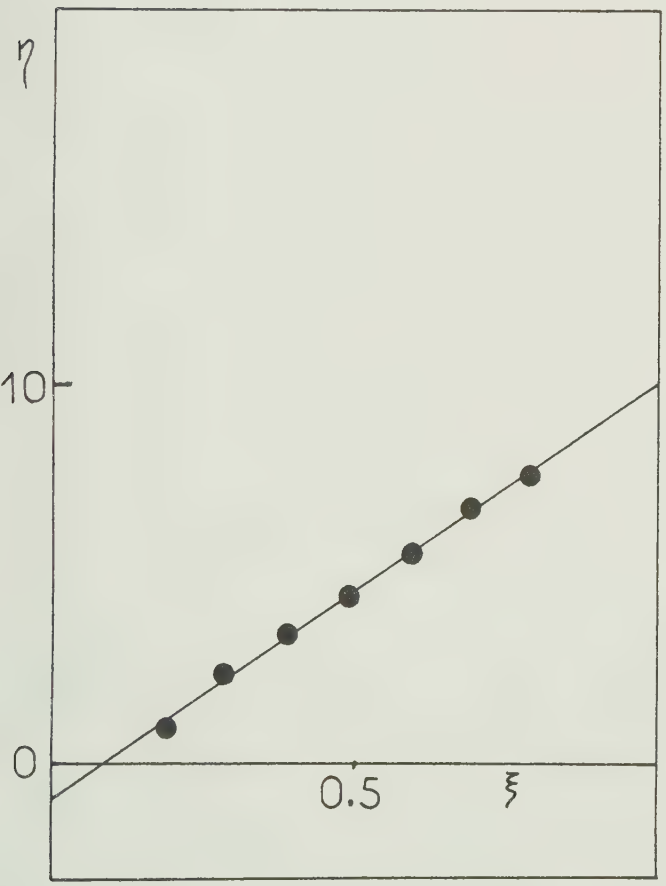


Fig. E-3. Diméthyl-4,7 indène/styrène ; θ = -35°C ; méthode "linéaire" ; r_1 = 10 ; r_2 = 0,09.

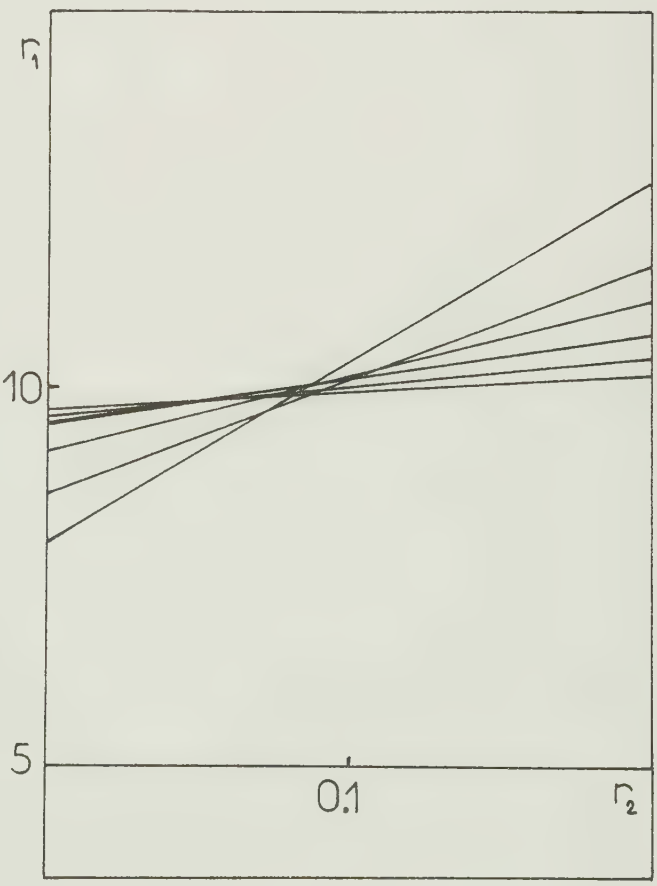


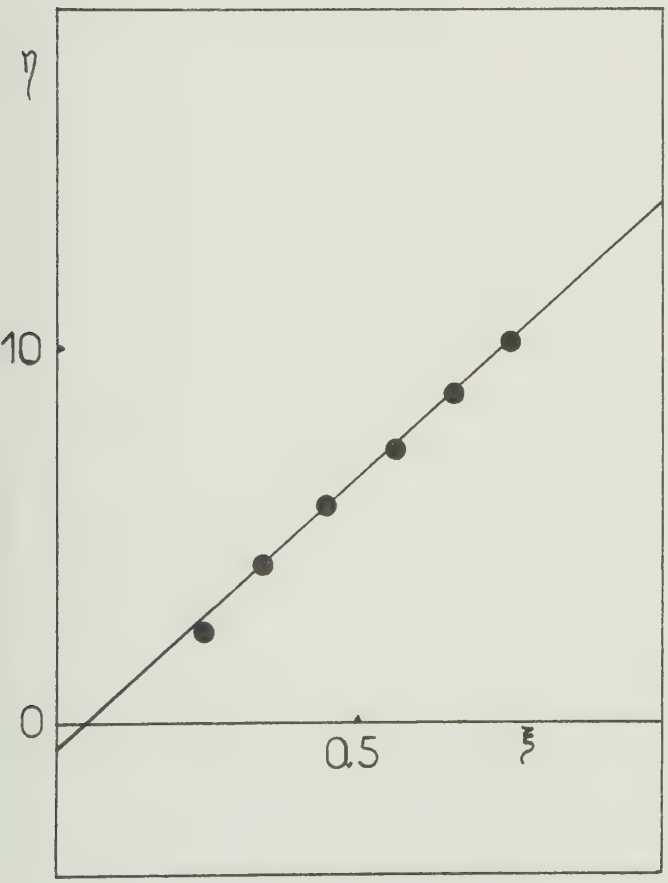
Fig. E-4. Diméthyl-4,7 indène/styrène θ = -35°C ; méthode "des intersections" ; $r_1 = (9,9 \pm 0,3)$; $r_2 = (0,09 \pm 0,02)$.

Tableau E-II.3. Détermination des rapports de réactivité diméthyl-4,7 indène/styrène ;
S = CH_2Cl_2 ; A = $TiCl_4$; θ = 0°C.

Exp n°	X	Y	F	G	ξ	η	a	b
1	0,25	3,46	0,018	0,178	0,25	2,4	*	*
2	0,428	6,05	0,030	0,357	0,35	4,15	33,00	11,78
3	0,666	9,4	0,047	0,595	0,46	5,8	21,19	12,61
4	1,0	13,87	0,072	0,928	0,57	7,3	13,87	12,87
5	1,5	21,00	0,107	1,429	0,66	8,8	9,34	13,35
6	2,83	32,11	$0,169_5$	2,260	0,75	10,0	5,90	13,33

α = 0,0554

* droites éliminées car s'écartant trop des 5 autres.



ig. E-5. Diméthyl-4,7 indène/styrène ;
θ = 0°C ; méthode "linéaire" ;
r_1 = 13,6 ; r_2 = 0,045.

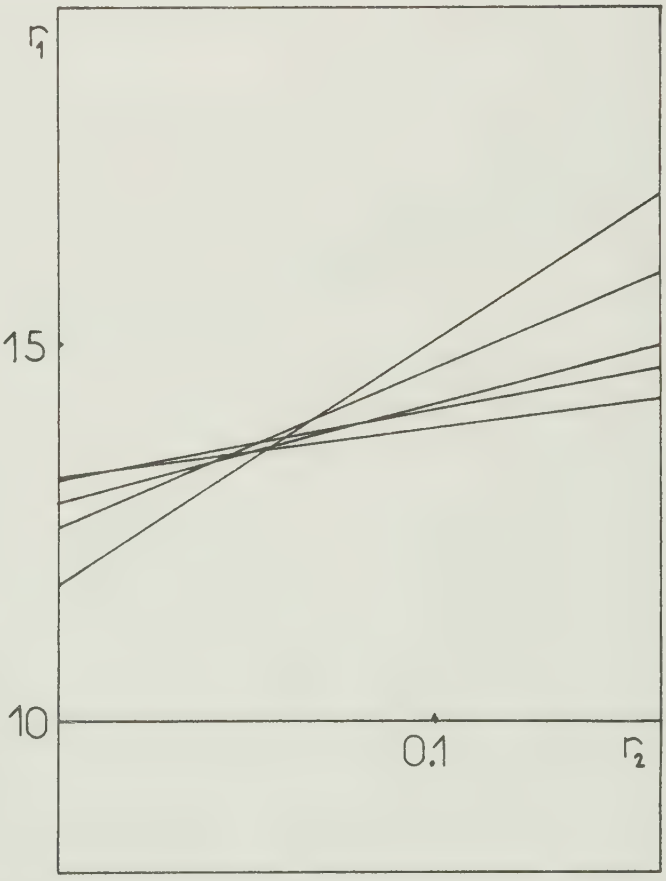
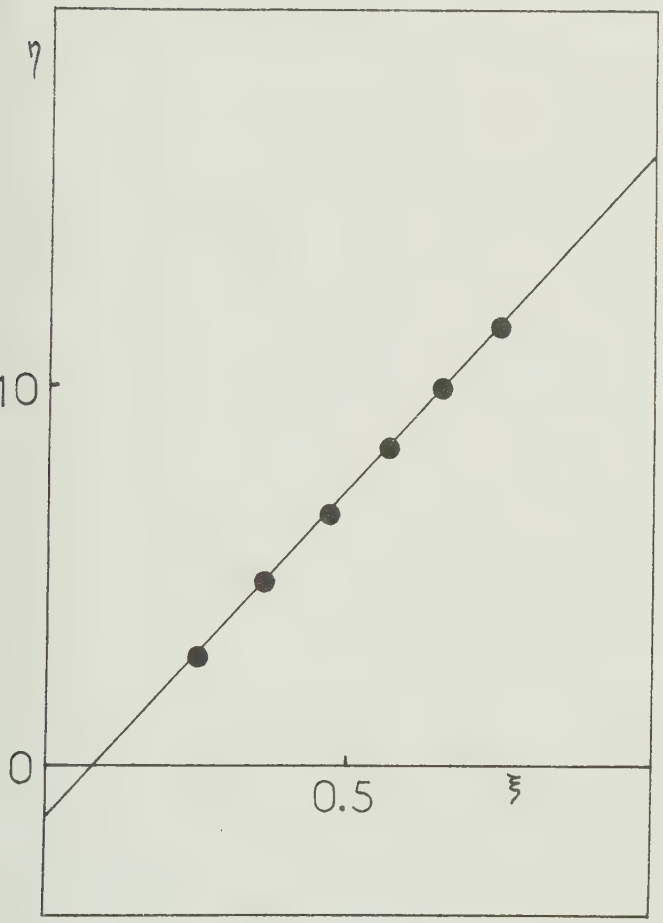


Fig. E-6. Diméthyl-4,7 indène/styrène ;
θ = 0°C ; méthode "des intersections" ;
$r_1 = (14 \pm 0,5)$;
$r_2 = (0,06 \pm 0,02)$.

Tableau E-II.4. Détermination des rapports de réactivité diméthyl-4,7 indène/styrène ; S = CH_2Cl_2 ; A = $TiCl_4$; θ = 0°C.

Exp n°	X	Y	F	G	ξ	η	a	b
1	0,25	3,88	0,016	0,186	0,25	2,9	62,11	11,55
2	0,428	6,79	0,027	0,365	$0,35_5$	4,8	37,04	13,52
3	0,666	10,51	0,042	0,603	0,46	6,6	23,70	14,3
4	1	15,92	0,063	0,937	0,56	8,4	15,92	14,92
5	1,5	23,78	0,095	1,437	0,66	$10,0_5$	10,57	15,19
6	2,33	36,86	0,148	2,270	0,75	11,6	6,77	15,37

α = 0,0488



g. E-7. Diméthyl-4,7 indène/styrène ; θ = +20°C ; méthode "linéaire" ; r_1 = 16,0 ; r_2 = $0,07_5$.

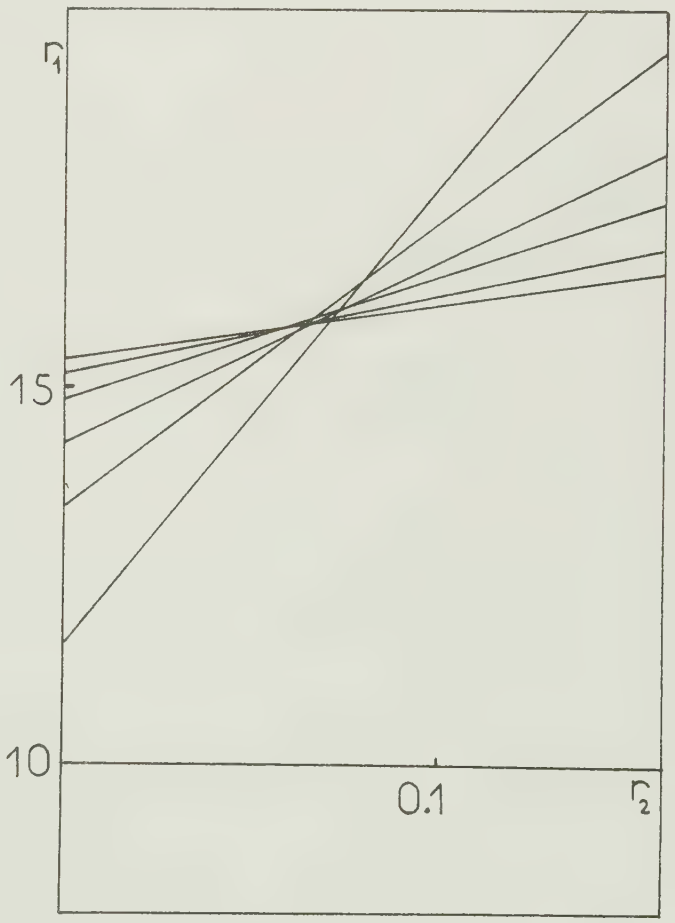


Fig. E-8. Diméthyl-4,7 indène/styrène ; θ = +20°C ; méthode "des intersections" ; r_1 = (15,9 ± 0,2) ; r_2 = (0,07 ± 0,01).

Ces différents résultats se résument dans le tableau E-II.5. (On prendra en ligne de compte uniquement les résultats donnés par la méthode "linéaire").

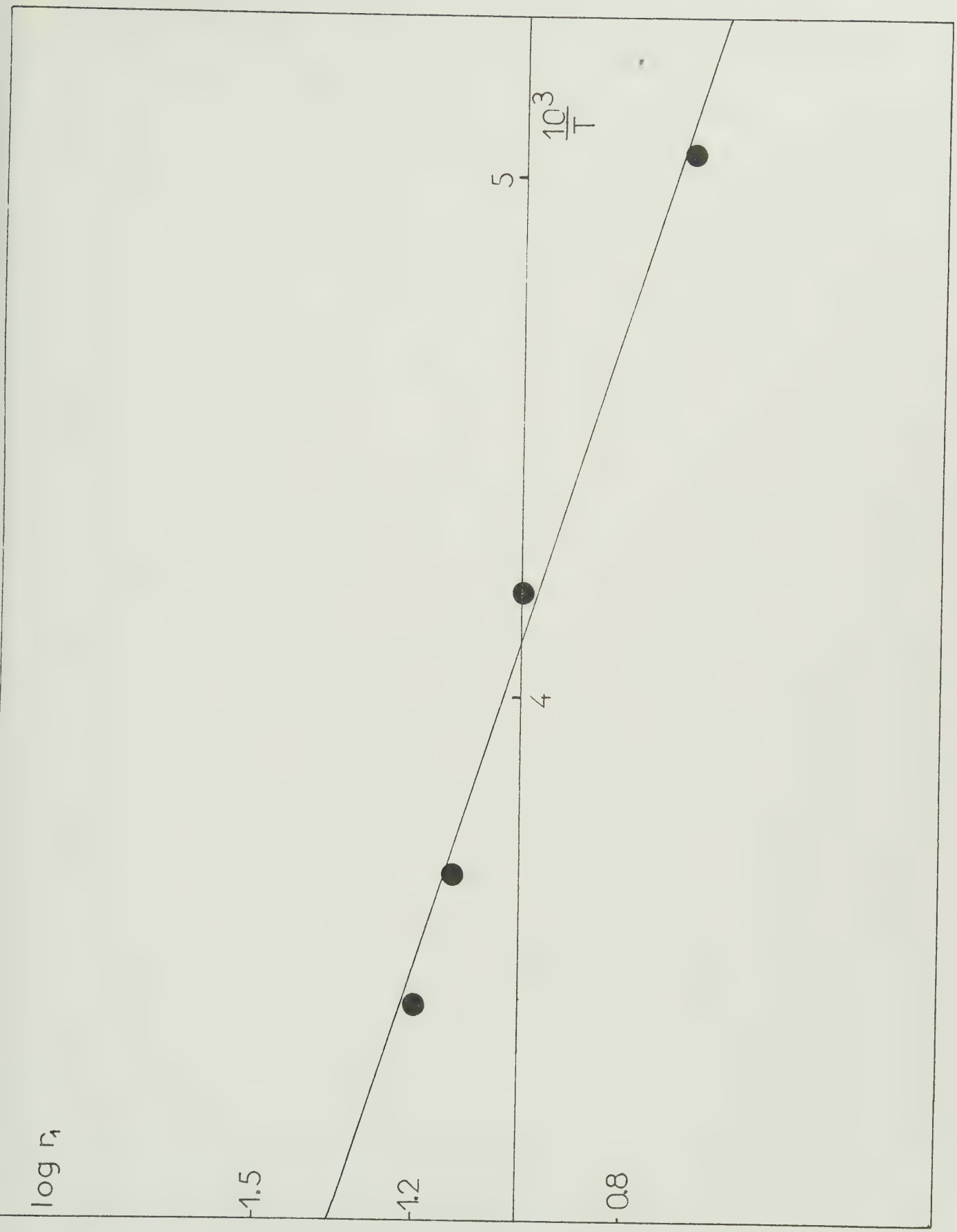
Tableau E-II.5. Copolymérisation diméthyl-4,7 styrène/styrène ; Valeurs de r_1 et r_2 à différentes températures.

θ°C	r_1	r_2
-75	4,8	0,2
-35	10,0	0,09
0	13,6	0,045
+20	16,0	0,075

L'imprécision sur r_2 étant très importante, nous constatons que les variations de r_2 en fonction de la température sont relativement irrégulières. Pour r_1 et r_2, nous pouvons calculer log r = f(1/T) (tableau E-II.6.) et en déduire les courbes E-9 et E-9 bis.

Tableau E-II.6. Copolymérisation diméthyl-4,7 indène/styrène ; Variation de r_1 en fonction de la température.

θ°C	T°K	1000/T	r_1	log r_1	r_2	log r_2
-75	198	5,05	4,8	0,685	0,2	-0,7
-35	238	4,202	10,0	1	0,09	-1,05
0	273	3,663	13,6	1,133	0,045	-1,35
+20	293	3,413	16,0	1,204	0,075	-1,125



igure E-9. Copolymérisation diméthyl-4,7 indène/styrène.
Variation de log r_1 en fonction de 1/T (T en °K).

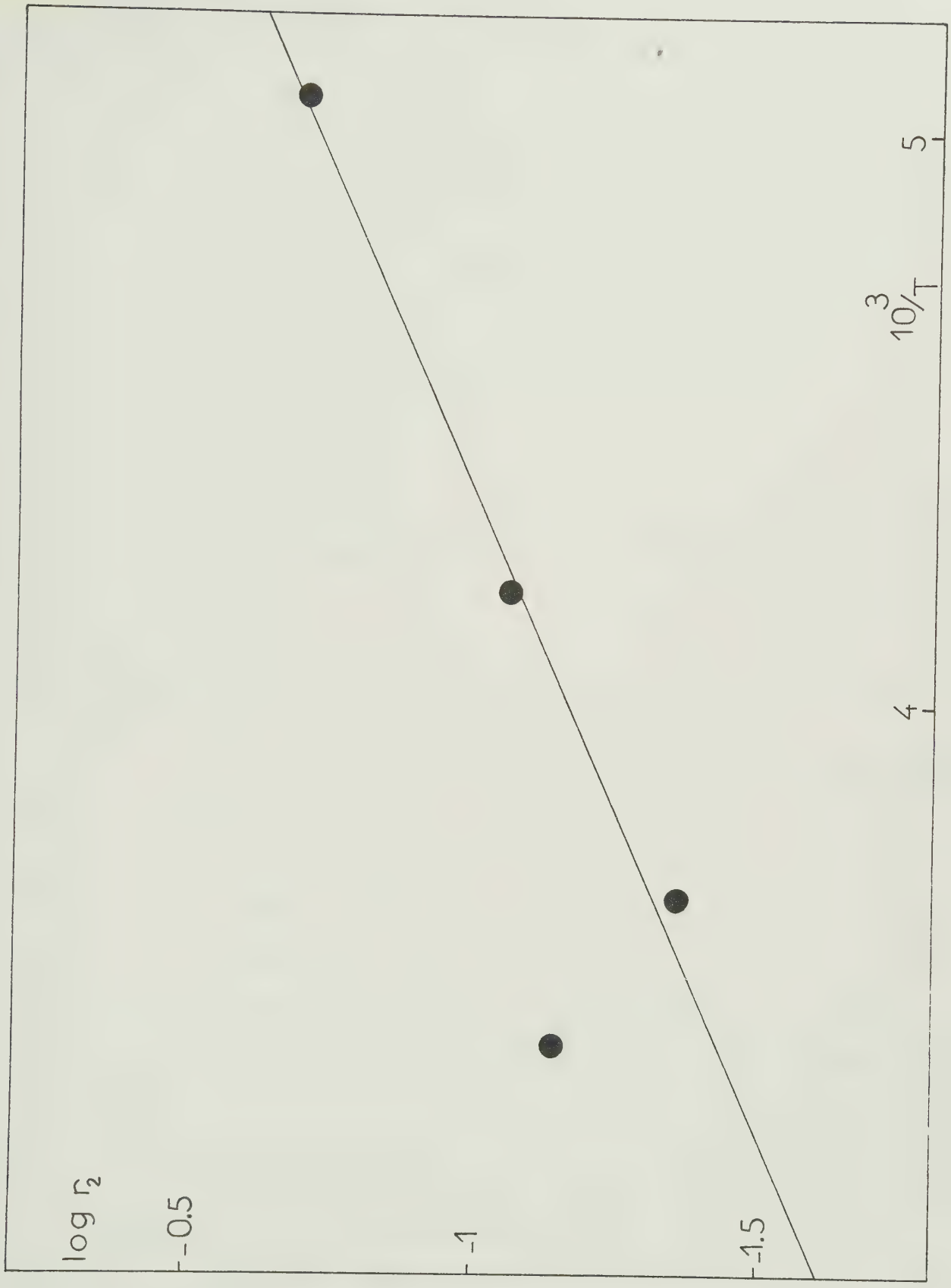


Figure E-9 bis. Copolymérisation diméthyl-4,7 indène/styrène.
Variation de log r_2 en fonction de 1/T (T en °K).

L'analyse des figures E-9 et E-9 bis nous permet de déterminer les grandeurs suivantes :

$$\Delta H^{*}_{11} - \Delta H^{*}_{12} = 1,5 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

$$\Delta H^{*}_{22} - \Delta H^{*}_{21} = -2,1 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

$$\Delta S^{*}_{11} - \Delta S^{*}_{12} = 10,7 \text{ cal.mole}^{-1}.\text{deg}^{-1}$$

$$\Delta S^{*}_{22} - \Delta S^{*}_{21} = -9,0 \text{ cal.mole}^{-1}.\text{deg}^{-1}$$

Ces résultats seront discutés et utilisés ultérieurement dans la partie "Discussion générale".

E-III. ETUDE DU SYSTEME METHYL-6 INDENE/STYRENE

Nous avons opéré dans les mêmes conditions que pour le diméthyl -4,7 indène :

Solvant : CH_2Cl_2

Amorceur : $TiCl_4$

$[\text{Monomère}] = 0,2$ M

Températures : θ°C = -75, -35, 0, +20.

Dans ce qui suit, nous affecterons l'indice 1 au méthyl-6 indène et l'indice 2 au styrène.

Le fait que r_1 soit très élevé (8,7 à 35) a rendu cette étude peu aisée expérimentalement : dans certains copolymères, le styrène était à peine décelable et de toute façon tellement défavorisé par rapport au méthyl-6 indène que son dosage était toujours difficile.

Pour les températures 0° et 20°C, nous n'avons d'ailleurs pu réaliser de dosages sur des copolymères correspondant à $X = \frac{M_1}{M_2} > 1,5$.

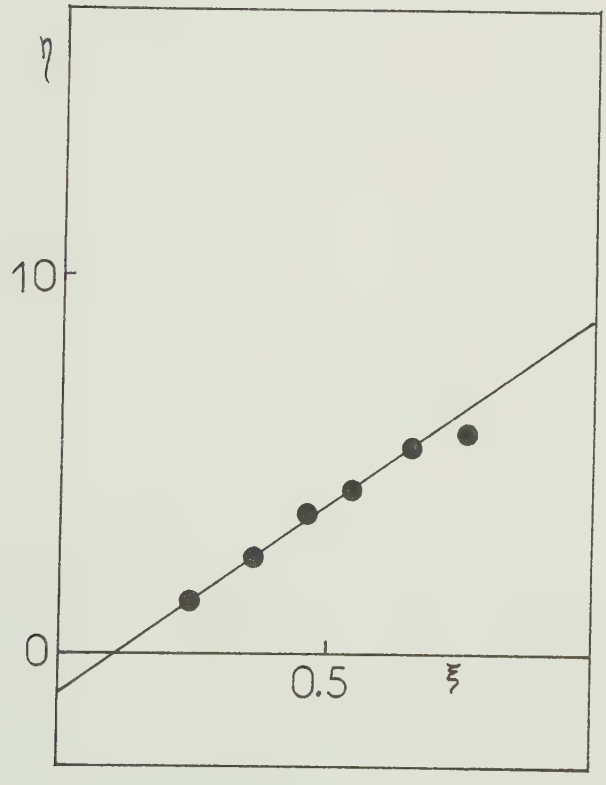
Dans tous ces cas où les différences de réactivités s'avèrent très importantes, la méthode "linéaire" est beaucoup plus aisée à mettre en oeuvre ; la méthode des intersections donne des droites de pentes trop voisines, d'où la difficulté à déterminer le barycentre et la grande incertitude sur r_2. Nous donnerons, toutefois à titre indicatif, les résultats obtenus par cette méthode.

Tableau E-III.1. Détermination des rapports de réactivité méthyl-6 indène/indène ; S = CH_2Cl_2 ; A = $TiCl_4$; θ = -75°C.

Exp n°	X	Y	F	G	ξ	η	a	b
1	0,25	2,35	0,027	0,144	0,23	1,2	37,0	5,3
2	0,428	4,04	0,045	0,322	0,34	2,4	22,2	7,1
3	0,666	6,30	0,070	0,560	0,44	3,5	14,3	8,0
4	1,0	8,79	0,114	0,886	0,56	4,3	8,8	7,8
5	1,5	13,00	0,173	1,385	0,66	5,3	5,8	8,0
6	2,33	18,39	0,296	2,206	0,77	5,7	*	*

α = 0,089

* droite éliminée car s'écartant trop des 5 premières.



g. E-10. Méthyl-6 indène/styrène ; θ = -75°C ; méthode "linéaire".

r_1 = 8,7
$r_2 \simeq$ 0,1

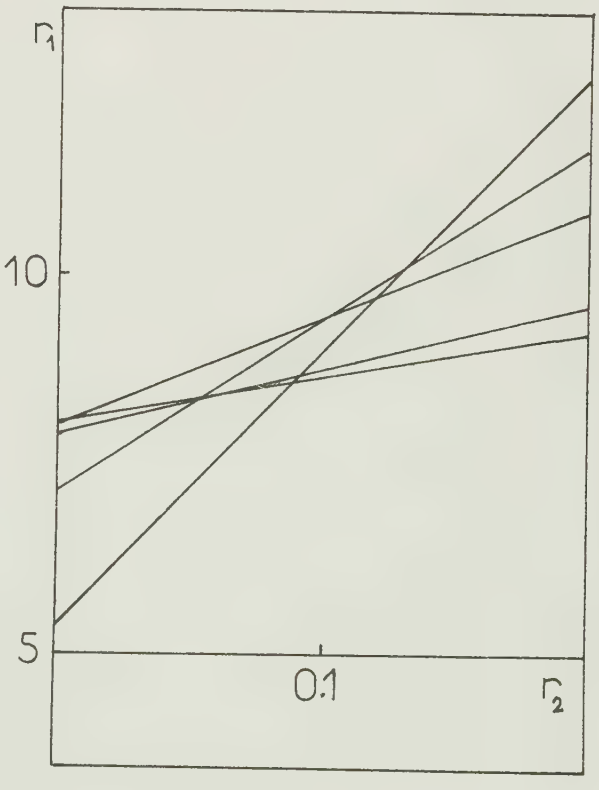


Fig. E-11. Méthyl-6 indène/styrène ; θ = -75°C ; méthode "des intersections".

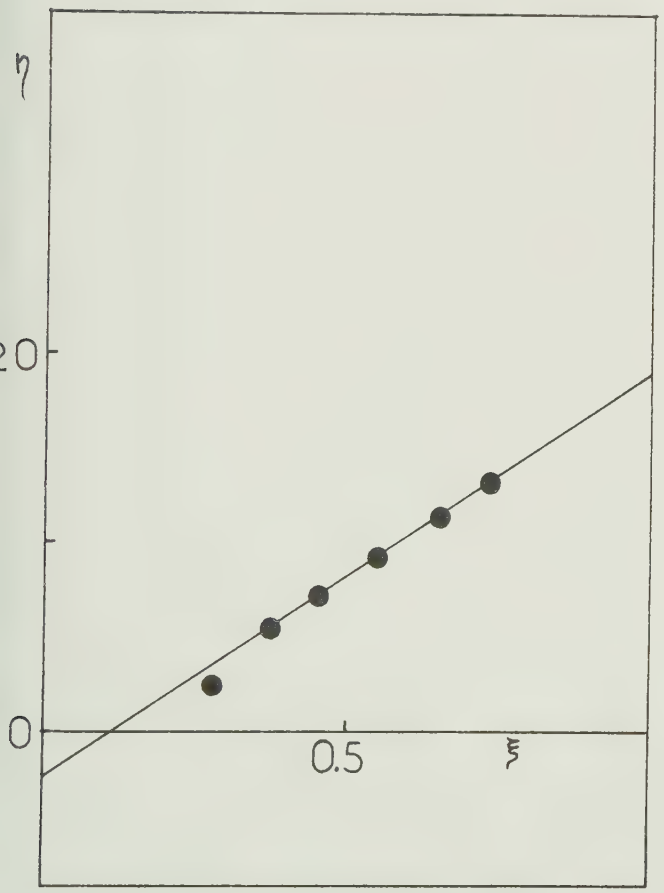
r_1 = 8,7 ± 1,0
r_2 de l'ordre de 0,1

Tableau E-III.2. Détermination des rapports de réactivité méthyl-6 indène/styrène ; S = CH_2Cl_2 ; A = $TiCl_4$; θ = -35°C.

Exp n°	X	Y	F	G	ξ	η	a	b
1	0,25	4,03	$0,015_5$	0,126	0,30	2,5	*	*
2	0,428	7,54	0,024	0,371	0,35	5,4	41,0	15,2
3	0,666	11,49	0,039	0,608	0,46	7,2	25,9	15,7
4	1,0	17,88	0,056	0,944	0,55	9,35	17,9	16,9
5	1,5	27,52	0,082	1,445	0,64	11,4	12,2	17,6
6	2,333	42,10	0,129	2,278	0,74	13,1	7,7	17,5

α = 0,045

* droite éliminée car s'écartant trop des 5 autres.



ig. E-12. Méthyl-6 indène/styrène ; θ = -35°C ; méthode "linéaire".

r_1 = 18,6
$r_2 \simeq$ 0,1

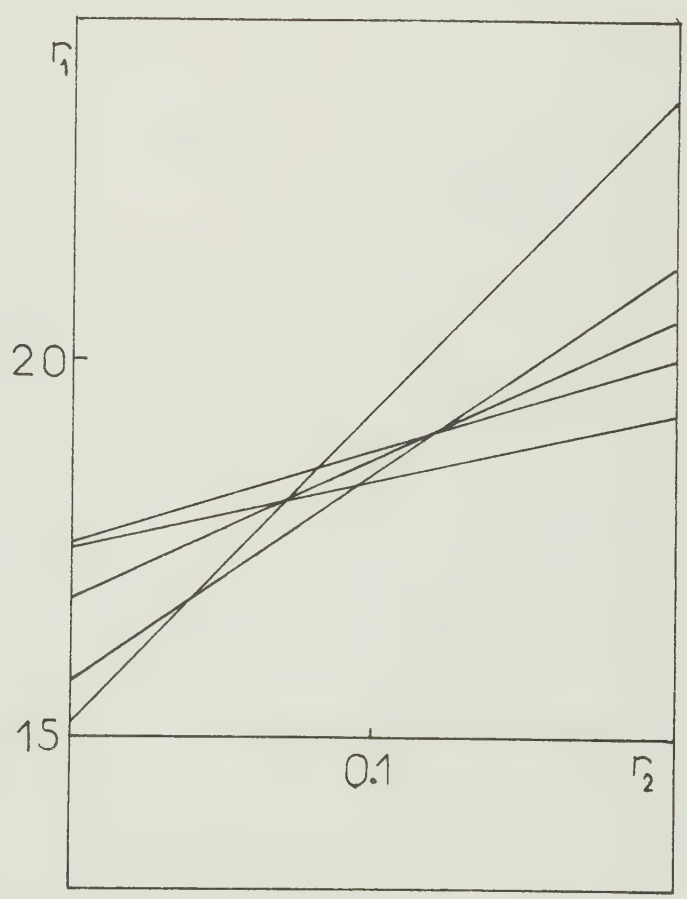


Fig. E-13. Méthyl-6 indène/styrène ; θ = -35°C ; méthode "des intersections".

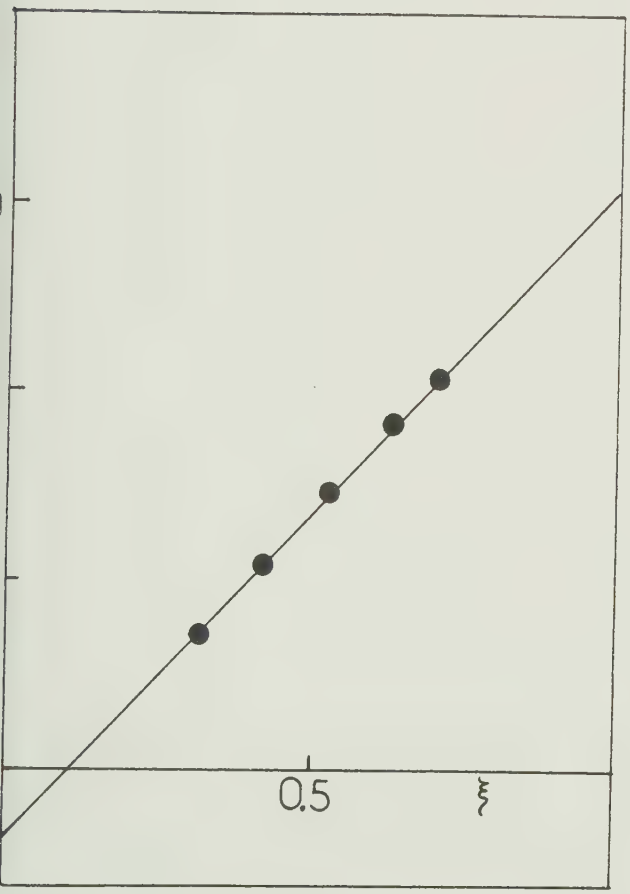
$r_1 = 18,3 \pm 1,0$
$r_2 = 0,1 \pm 0,05$

Tableau E-III.3. Détermination des rapports de réactivité méthyl-6 indène/styrène ; S = CH_2Cl_2 ; A = $TiCl_4$; θ = 0°C.

Exp n°	X	Y	F	G	ξ	η	a	b
1	0,25	7,01	0,0089	0,218	$0,29_5$	7,2	112,3	24,5
2	0,428	12,41	0,0148	0,393	0,41	10,9	67,6	26,6
3	0,666	19,96	0,0222	0,633	0,51	14,6	45,0	28,5
4	1	31,01	0,0323	0,968	0,60	18,1	31,0	30
5	1,5	44,20	0,0509	1,466	$0,70_5$	20,3	*	*

α = 0,0213

* droite éliminée car s'écartant trop des autres.



g. E-14. Méthyl-6 indène/styrène ; θ = 0°C ; méthode "linéaire".

r_1 = 30,6
$r_2 \simeq$ 0,07

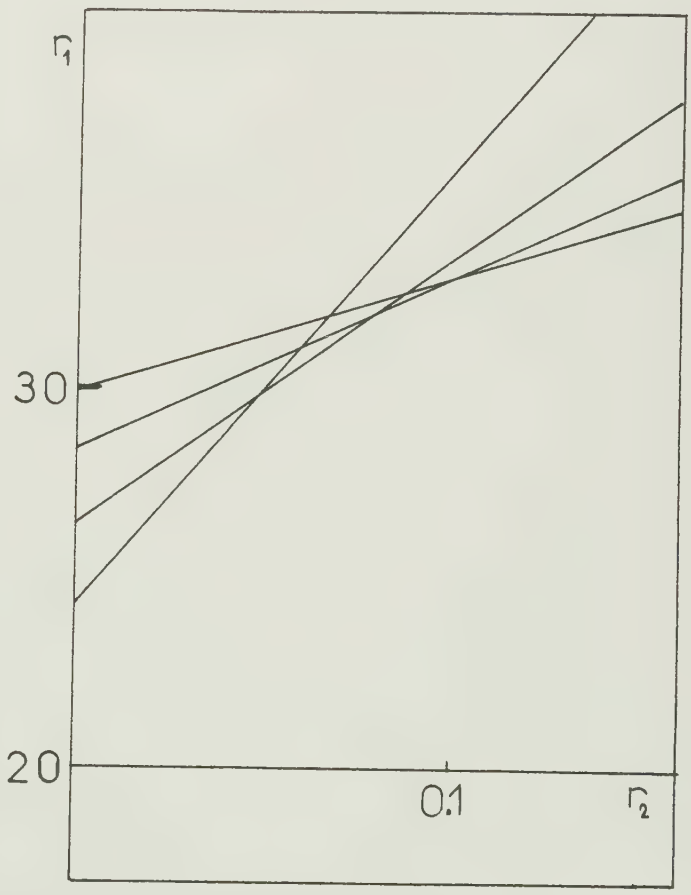


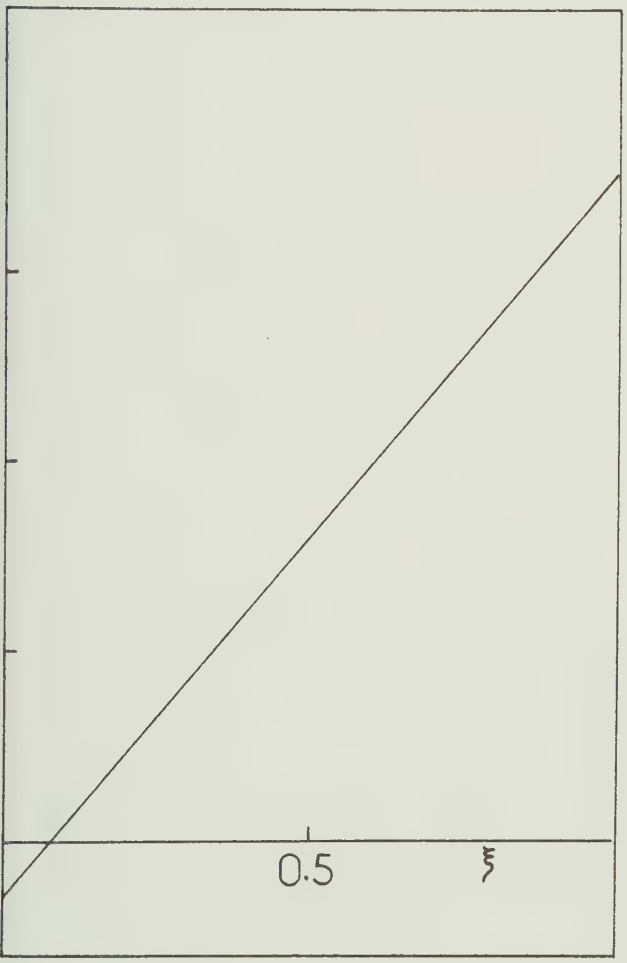
Fig. E-15. Méthyl-6 indène/styrène ; θ = 0°C ; méthode "des intersections.

$r_1 = 32 \pm 2$
$r_2 = 0,07 \pm 0,04$

Tableau E-III.4. Détermination des rapports de réactivité méthyl-6 indène/styrène ; S = CH_2Cl_2 ; A = $TiCl_4$; θ = +20°C.

Exp n°	X	Y	F	G	ξ	η	a	b
1	0,25	8,20	0,0076	0,219	$0,29_5$	8,5	131,6	28,9
2	0,428	14,28	0,0129	0,398	$0,41_5$	12,8	77,5	30,8
3	0,666	23,01	0,0193	0,638	$0,51_5$	17,0	51,8	33,0
4	1,0	35,10	0,0285	0,971	0,61	20,8	35,1	34,1
5	1,5	51,40	0,0438	1,471	0,71	23,7	22,8	33,5

α = 0,0182



ig. E-16. Méthyl-6 indène/styrène ; θ = +20°C ; méthode "linéaire".

r_1 = 35
$r_2 \simeq$ 0,05

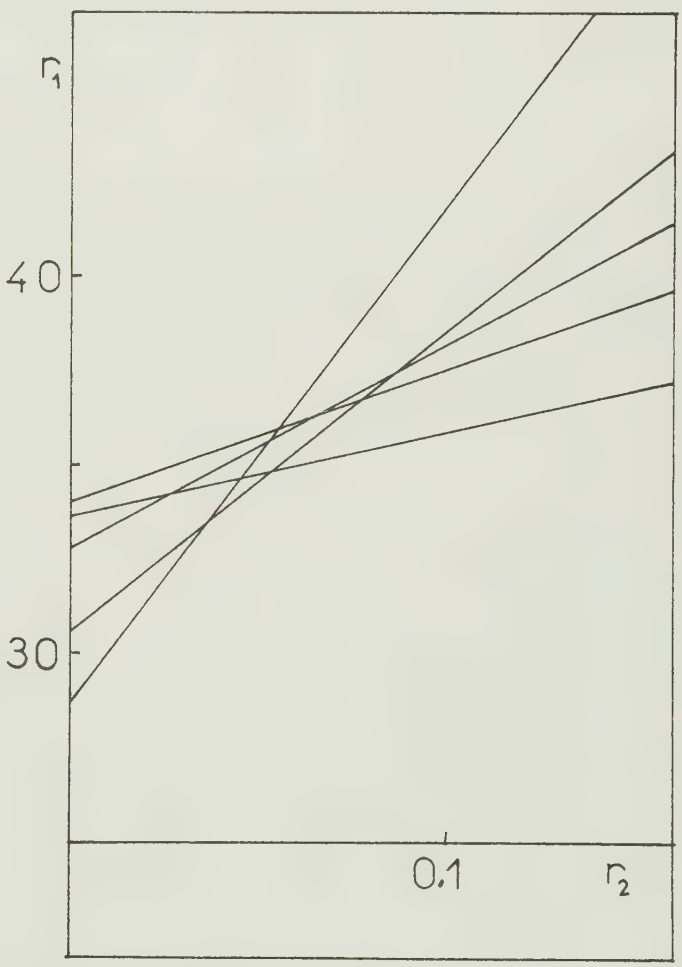


Fig. E-17. Méthyl-6 indène/styrène ; θ = +20°C ; méthode "des intersections".

$r_1 = 35 \pm 2$
$r_2 = 0,05 \pm 0,03$

Les résultats tirés des tableaux E-III.1. à E-III.4. et des figures E-10 à E-17 se résument dans le tableau E-III.5.

Tableau E-III.5. Copolymérisation méthyl-6 indène/styrène ; Valeurs de r_1 et r_2 à différentes températures.

θ°C	r_1	r_2
-75	8,7	0,1
-35	18,6	0,1
0	30,6	0,07
+20	35,0	0,05

Nous constatons que les variations de r_2 avec la température sont irrégulières. Ceci s'explique car l'imprécision sur ses mesures est trop grande. Pour r_1 et r_2, nous avons tracé le graphique $\log r = f(\frac{1}{T})$ (tableau E-III.6. et figures E-18 et E-18 bis.

Tableau E-III.6. Copolymérisation méthyl-6 indène/styrène ; Variation de r_1 avec la température.

θ°C	T°K	1000/T	r_1	$\log r_1$	r_2	$\log r_2$
-75	198	5,050	8,7	0,940	0,1	-1
-35	238	4,202	18,6	1,270	0,1	-1
0	273	3,663	30,6	1,486	0,07	-1,154
+20	293	3,413	35,0	1,544	0,05	-1,3

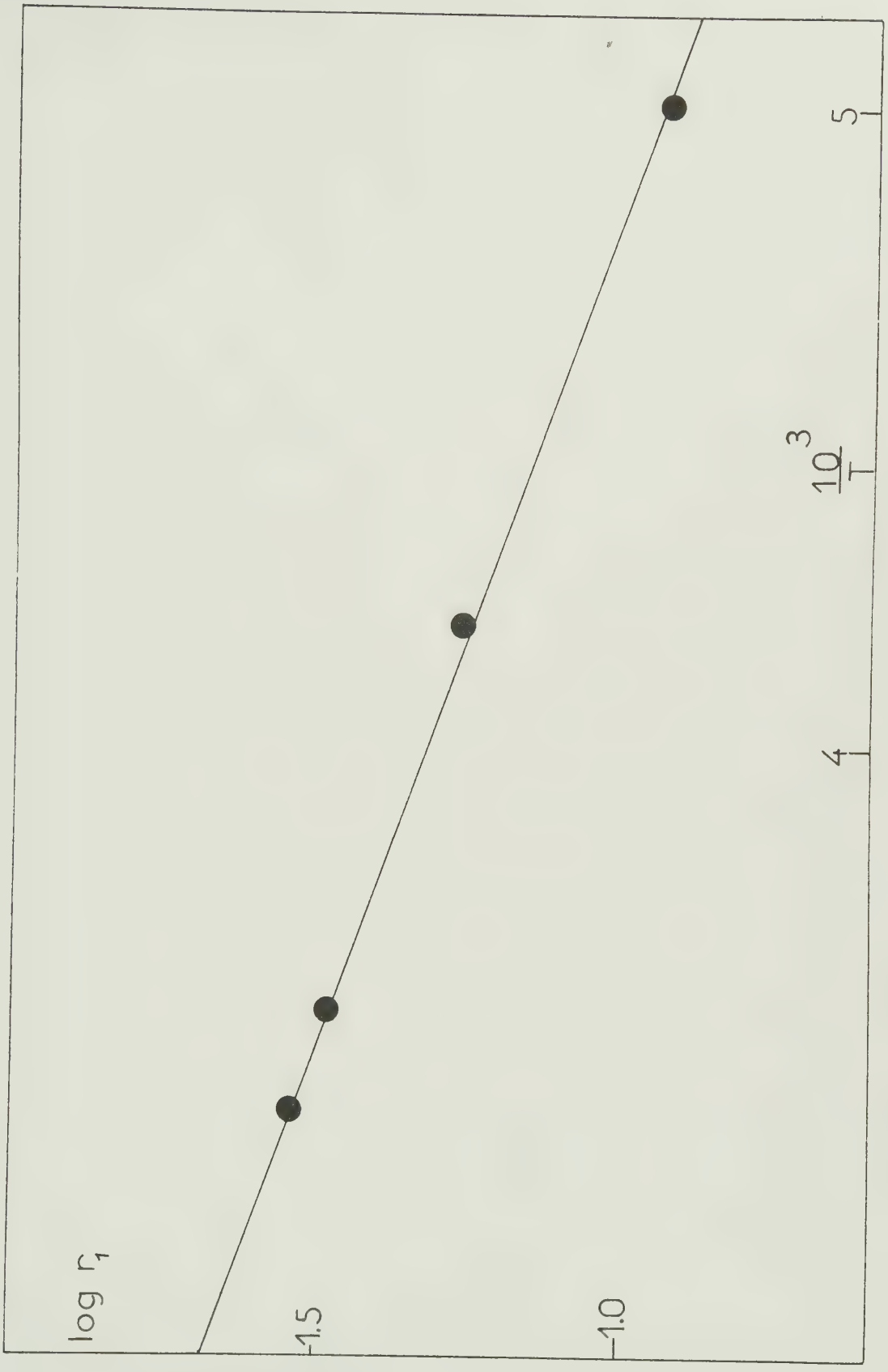


Figure E-18. Copolymérisation méthyl-6 indène/styrène.
Variation de log r_1 en fonction de 1/T (T en °K).

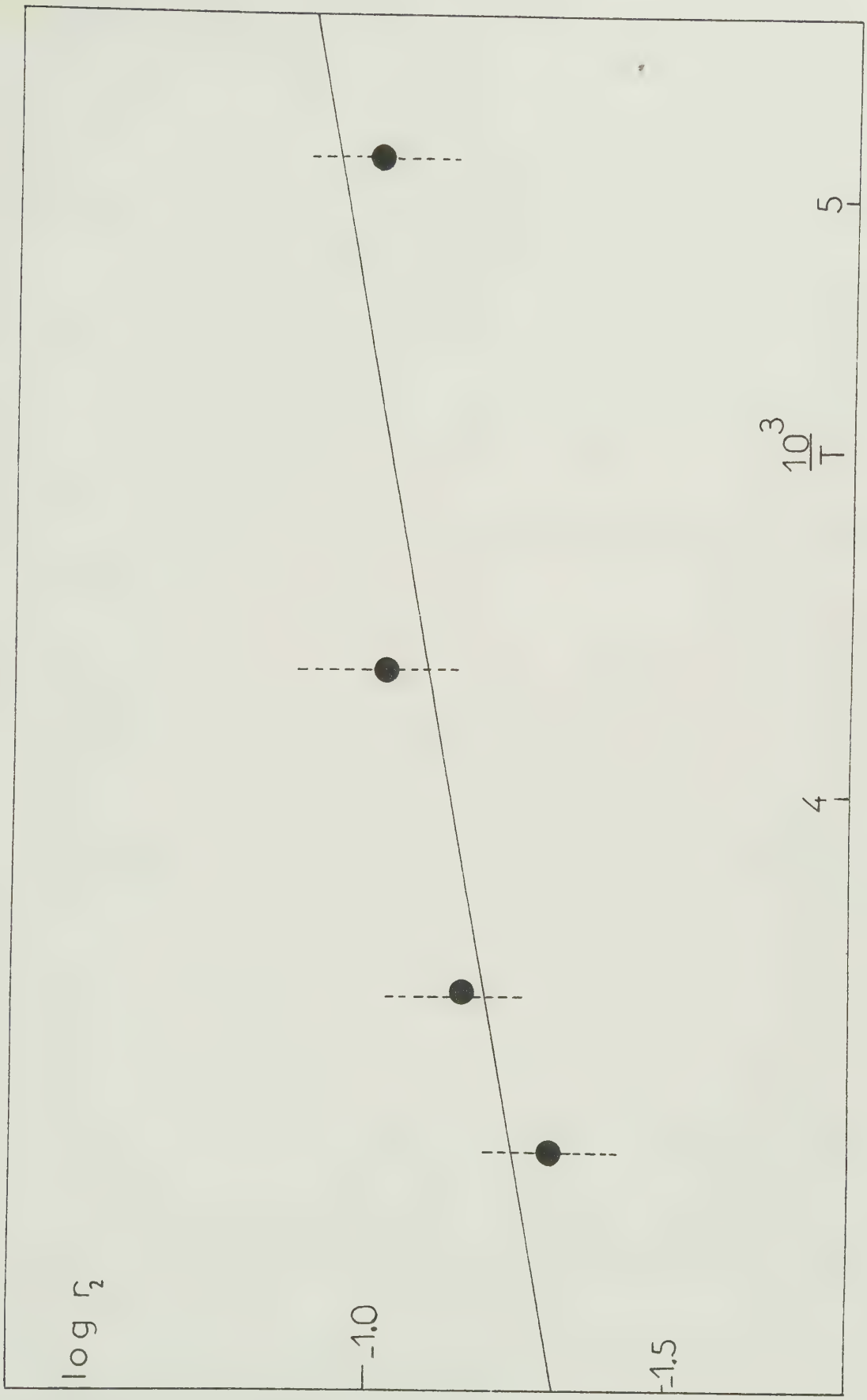


Figure E-18 bis. Copolymérisation méthyl-6 indène/styrène.
Variation de log r_2 en fonction de 1/T (T en °K).

L'analyse des figures E-18 et E-18 bis permet de déterminer les grandeurs énergétiques suivantes :

$$\Delta H^{*}_{11} - \Delta H^{*}_{12} = 1{,}75 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

$$\Delta H^{*}_{22} - \Delta H^{*}_{21} = -0{,}9 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

$$\Delta S^{*}_{11} - \Delta S^{*}_{12} = 13 \text{ cal.mole}^{-1}.\text{deg}^{-1}$$

$$\Delta S^{*}_{22} - \Delta S^{*}_{21} = -8{,}8 \text{ cal.mole}^{-1}.\text{deg}^{-1}$$

Ces résultats seront commentés dans la partie "Discussion générale".

E-IV. ETUDE DU SYSTEME BENZOFURANNE/STYRENE

Nous avons réalisé une étude des rapports de réactivité pour le système benzofuranne/styrène en faisant varier la température de polymérisation de -75°C à +24°C, avec, pour les autres paramètres :

Solvant : CH_2Cl_2

Amorceur : $TiCl_4$

$[A] = 10^{-2}$ M

$[M] = 0{,}288$ M

Nous avons préparé les copolymères en faisant varier $X = \frac{[M_1]}{[M_2]}$ de 0,25 à 4 et nous avons utilisé pour déterminer les rapports de réactivité la méthode "linéaire" et la méthode "des intersections" ; ces deux méthodes donnant par ailleurs des résultats toujours extrèmement proches.

Nous donnons dans les tableaux E-IV.1. à E-IV.5. les valeurs des paramètres permettant de calculer r_1 et r_2 * par ces deux méthodes et sur les figures E-19 à E-28 les déterminations graphiques.

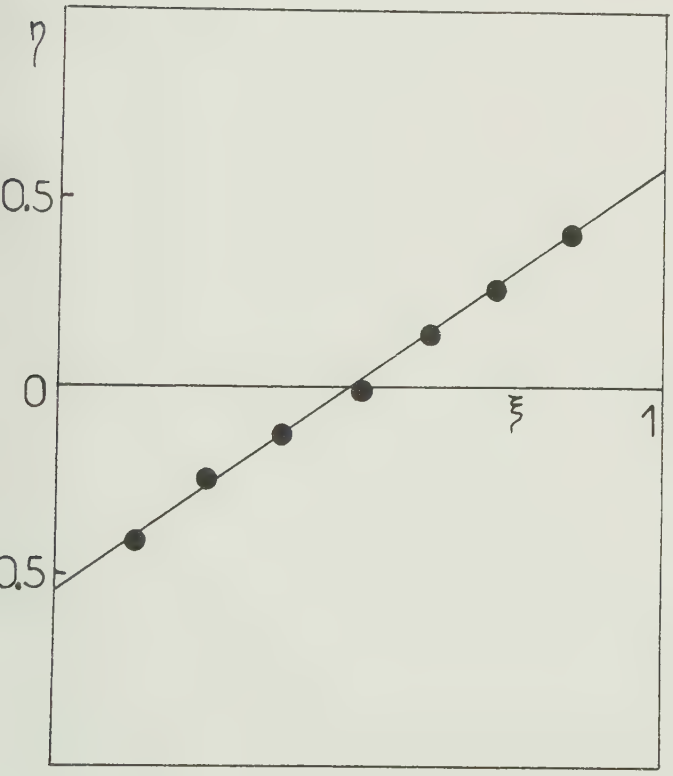
* aux différentes températures

Tableau E-IV.1. Détermination des rapports de réactivité benzofuranne/styrène ; S = CH_2Cl_2 ; A = $TiCl_4$; θ = -75°C.

Exp n°	X	Y	F	G	ξ	η	a	b
1	0,25	0,347	0,180	-0,47	0,154	-0,402	*	*
2	0,428	0,561	0,327	-0,335	0,248	-0,254	3,06	-1,02
3	0,66	0,785	0,566	-0,182	0,364	-0,117	1,77	-0,32
4	1,0	1,002	0,998	+0,002	0,502	0,001	1,0	+0,002
5	1,5	1,372	1,64	+0,407	0,624	0,155	0,61	+0,25
6	2,33	1,851	2,94	+1,072	0,748	0,273	0,34	+0,36
7	4	2,937	5,448	+2,638	0,846	0,410	0,18	+0,47

α = 0,990

* droite éliminée car s'écartant trop des autres.



g. E-19. Copolymérisation benzofuranne/ styrène ; θ = -75°C ; méthode "linéaire" ; r_1 = 0,55 ; r_2 = 0,53.

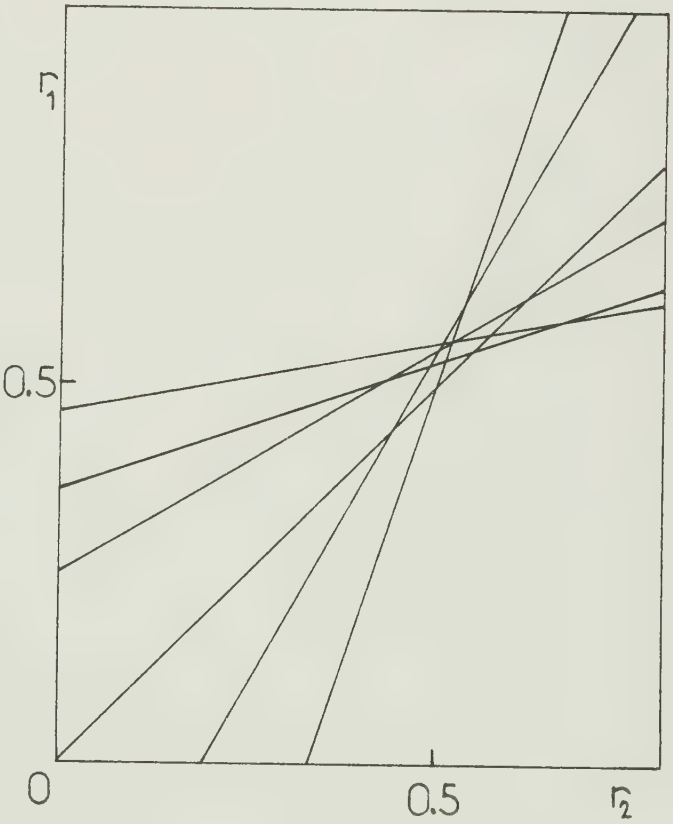


Fig. E-20. Copolymérisation benzofuranne/ styrène ; θ = -75°C ; méthode "des intersections" ; r_1 = (0,55 ± 0,1) ; r_2 = (0,53 ± 0,1).

Tableau E-IV.2. Détermination des rapports de réactivité benzofuranne/styrène ; $S = CH_2Cl_2$; $A = TiCl_4$; θ = -50°C.

Exp n°	X	Y	F	G	ξ	η	a	b
1	0,428	0,550	0,333	-0,351	0,252	-0,265	3,00	-1,05
2	0,66	0,778	0,571	-0,19	0,366	-0,122	1,75	-0,33
3	1,0	1,045	0,957	0,043	0,492	0,022	1,04	0,04
4	1,50	1,371	1,641	0,406	0,624	0,154	0,61	0,25
5	2,33	2,059	2,643	1,2	0,727	0,330	*	*
6	4	2,957	5,411	2,647	0,845	0,414	0,18	0,48

α = 0,990

* droite éliminée car s'écartant trop des autres.

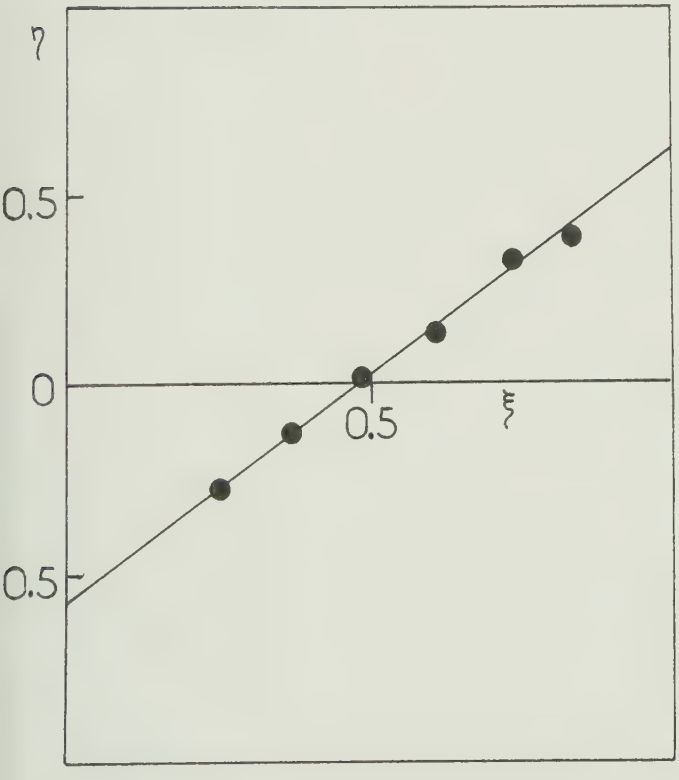


Fig. E-21. Copolymérisation benzofuranne/styrène ; θ = -50°C ; méthode "linéaire" ; r_1 = 0,62 ; r_2 = 0,55.

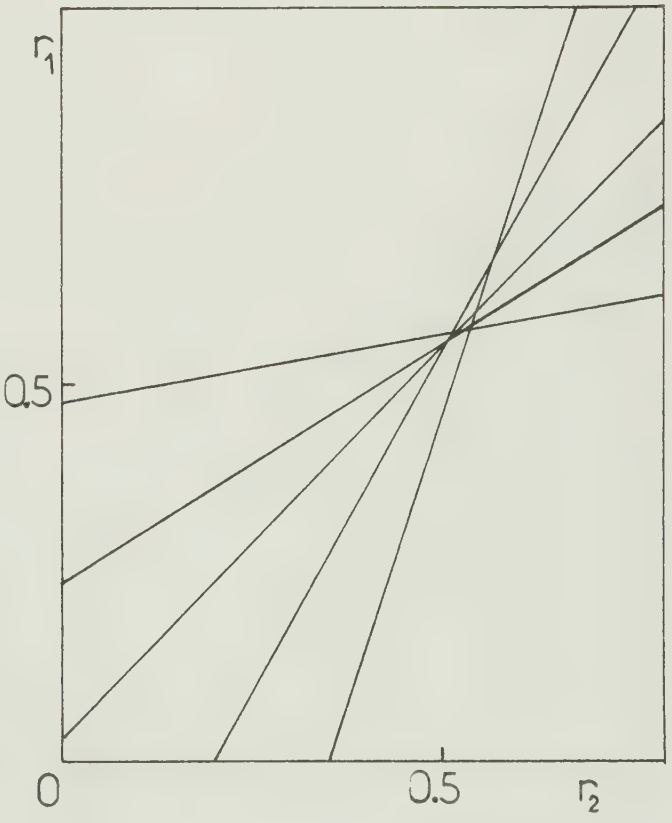
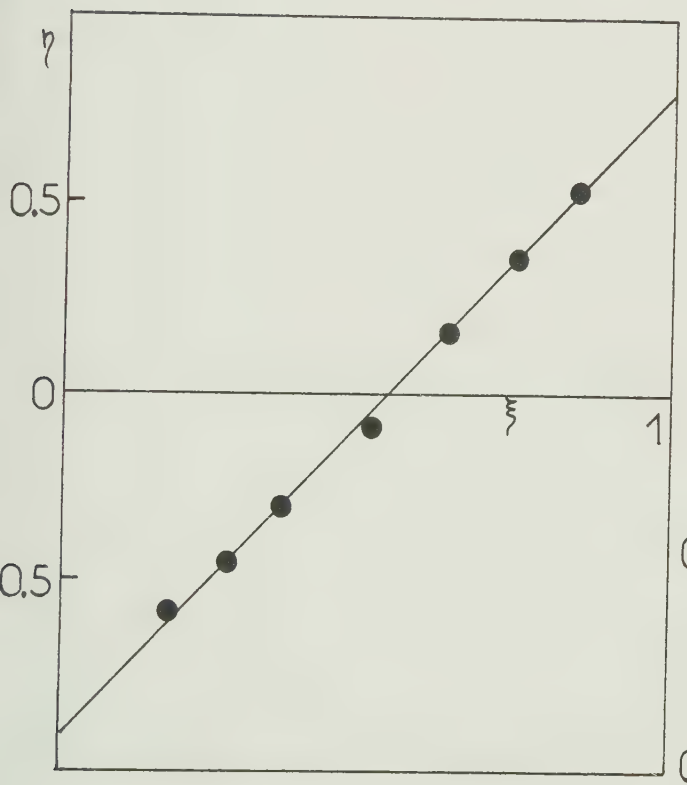


Fig. E-22. Copolymérisation benzofuranne/styrène ; θ = -50°C ; méthode "des intersections" ; $r_1 = (0,59 \pm 0,08$; $r_2 = (0,53 \pm 0,03)$.

Tableau E-IV.3. Détermination des rapports de réactivité benzofuranne/styrène ; $S = CH_2Cl_2$; $A = TiCl_4$; θ = -30°C.

Exp n°	X	Y	F	G	ξ	η	a	b
1	0,25	0,363	0,172	-0,570	0,179	-0,593	5,81	-3,31
2	0,428	0,6	0,305	-0,495	0,279	-0,452	3,28	-1,62
3	0,666	0,965	0,460	-0,373	0,368	-0,299	2,17	-0,81
4	1	1,203	0,831	-0,14	0,513	-0,086	1,20	-0,17
5	1,5	1,603	1,404	+0,378	0,640	0,172	0,71	+0,27
6	2,33	2,518	2,162	+1,077	0,733	0,365	0,46	+0,50
7	4	4,415	3,624	+2,377	0,821	0,539	0,28	+0,67

$\alpha = 0,789$



ig. E-23. Copolymérisation benzofuranne/ styrène ; θ = -30°C ; méthode "linéaire" ; $r_1 = 0,80$; $r_2 = 0,71$.

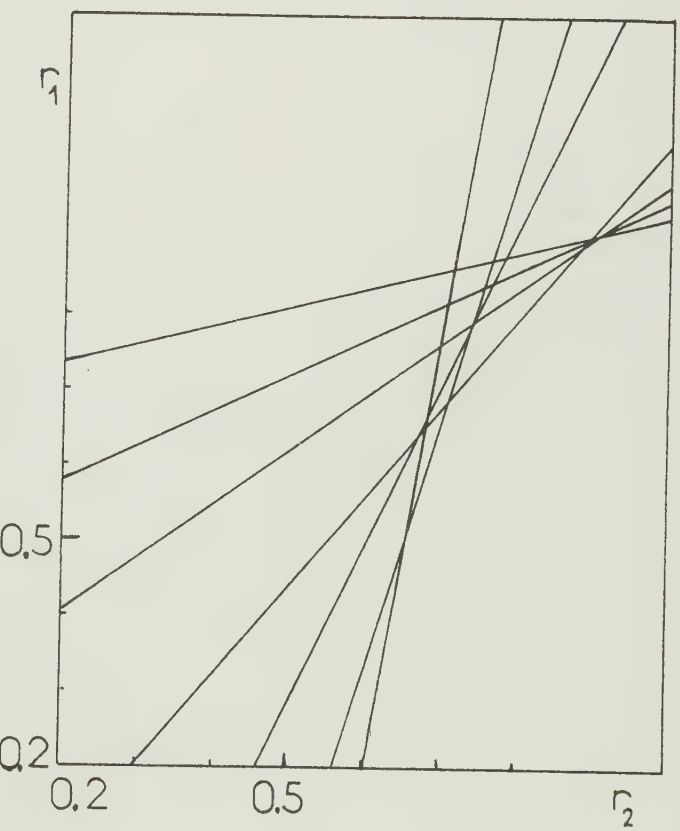


Fig. E-24. Copolymérisation benzofuranne styrène ; θ = -30°C ; méthode "des intersections" ; $r_1 = (0,81 \pm 0,14)$; $r_2 = (0,77 \pm 0,13)$.

Tableau E-IV.4. Détermination des rapports de réactivité benzofuranne/styrène ; $S = CH_2Cl_2$; $A = TiCl_4$; θ = 0°C.

Exp n°	X	Y	F	G	ξ	η	a	b
1	0,25	0,310	0,202	-0,642	0,183	-0,581	4,95	-3,18
2	0,428	0,582	0,315	-0,503	0,259	-0,413	*	*
3	0,666	0,823	0,539	-0,373	0,374	-0,259	1,86	-0,69
4	1,0	1,034	0,967	-0,032	0,517	-0,017	1,03	-0,03
5	1,5	1,486	1,514	+0,519	0,626	0,215	0,66	+0,34
6	2,33	2,139	2,545	+1,685	0,738	0,489	0,39	+0,66
7	4	3,956	4,044	+3,078	0,817	0,622	0,25	+0,77

α = 0,903

* droite éliminée car s'écartant trop des 6 autres.

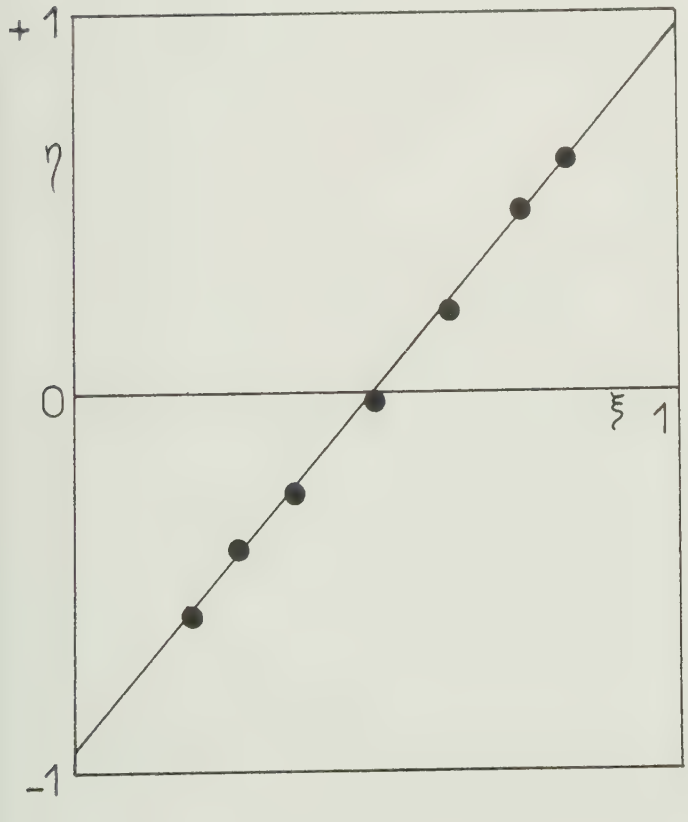


Fig. E-25. Copolymérisation benzofuranne/styrène ; θ = 0°C ; méthode "linéaire" ; r_1 = 0,96 ; r_2 = 0,85.

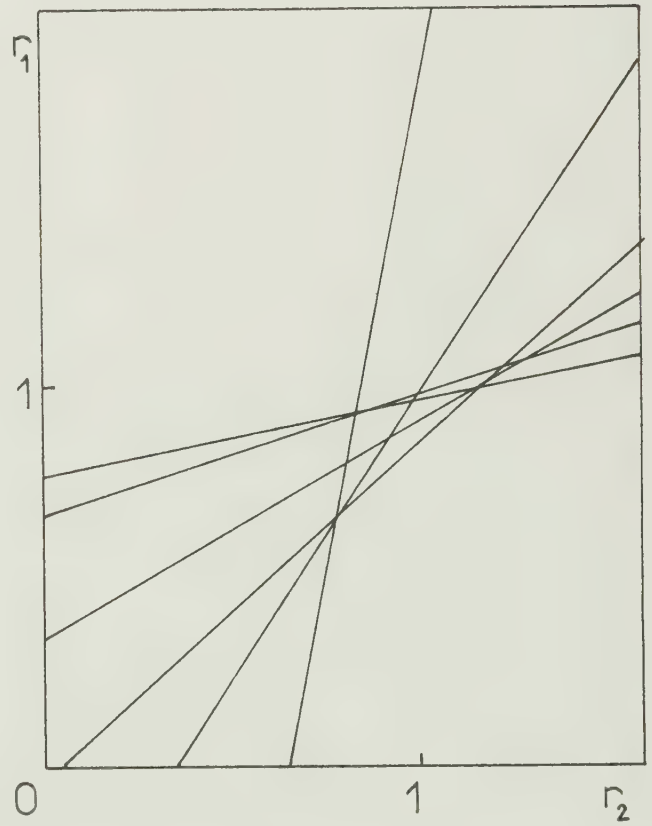


Fig. E-26. Copolymérisation benzofuran styrène ; θ = 0°C ; méthode "des intersections" ; $r_1 = (0,95 \pm 0,12)$; $r_2 = (0,91 \pm 0,15)$.

Tableau E-IV.5. Détermination des rapports de réactivité benzofuranne/styrène ; S = CH_2Cl_2 ; A = $TiCl_4$; θ = +24°C.

Exp n°	X	Y	F	G	ξ	η	a	b
1	0,25	0,261	0,239	-0,709	0,244	-0,597	4,18	-2,96
2	0,428	0,440	0,416	-0,545	0,305	-0,399	2,40	-1,31
3	0,666	0,682	0,651	-0,311	0,407	-0,194	1,54	-0,48
4	1	1,060	0,943	+0,057	0,498	0,030	1,06	+0,06
5	1,5	1,641	1,371	0,525	0,591	0,226	*	*
6	2,33	2,452	2,220	1,382	0,700	0,436	0,45	0,62
7	4	4,246	3,768	3,058	0,799	0,648	$0,26_5$	0,81

α = 0,949

* droite éliminée car s'écartant trop des autres.

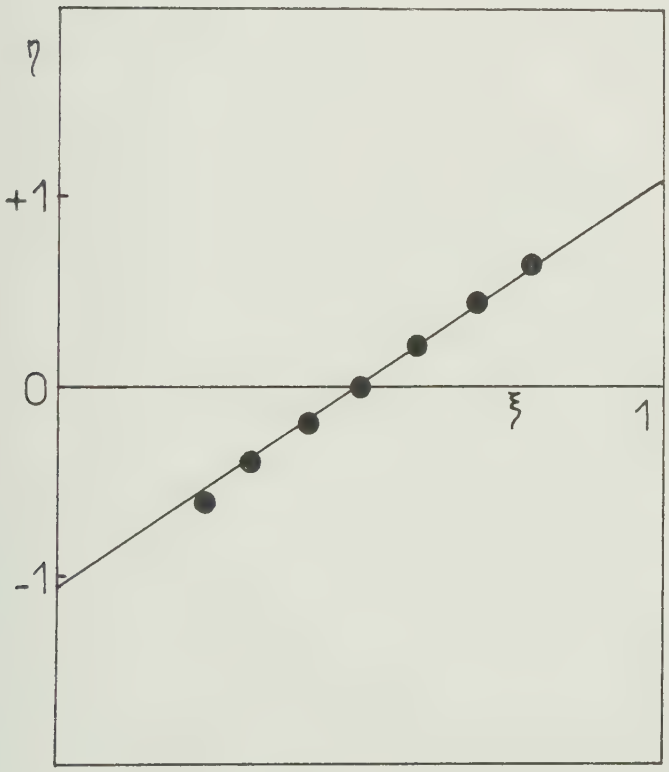


Fig. E-27. Copolymérisation benzofuranne/styrène ; θ = +24°C ; méthode "linéaire" ; r_1 = 1,08 ; r_2 = 1,00.

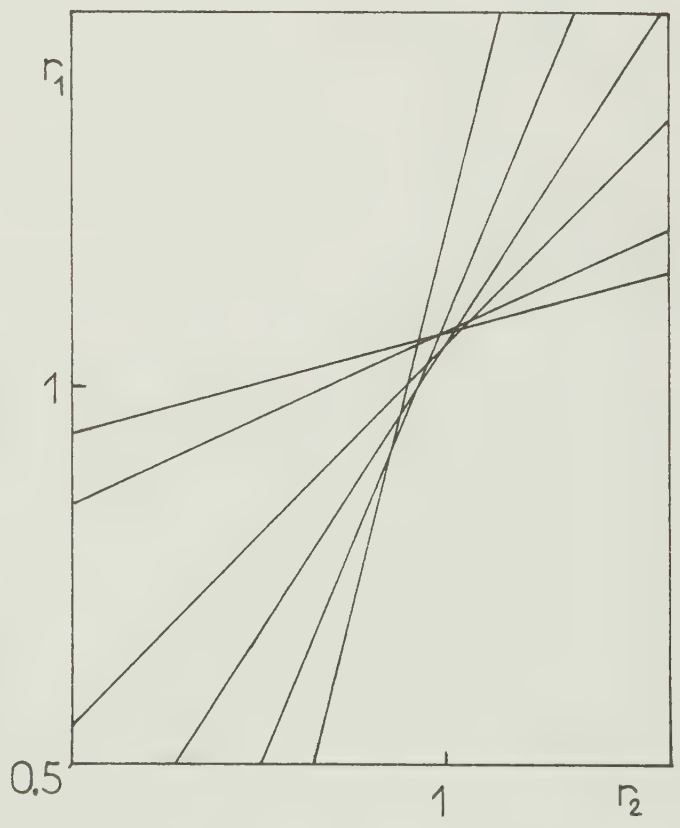


Fig. E-28. Copolymérisation benzofuranne styrène ; θ = +24°C ; méthode "des intersections" ; r_1 = (1,04 ± 0,08) ; r_2 = (0,98 ± 0,06).

Les résultats obtenus pour ces cinq températures se résument dans le tableau E-IV.6.

Tableau E-IV.6. Copolymérisation benzofuranne/styrène ; Variations de r_1 et r_2 en fonction de la température ; S = CH_2Cl_2 ; A = $TiCl_4$.

θ°C	méthode linéaire		méthode différentielle	
	r_1	r_2	r_1	r_2
-75	0,55	0,53	0,55	0,53
-50	0,62	0,55	0,59	0,53
-30	0,80	0,71	0,81	0,77
0	0,96	0,85	0,95	0,91
+24	1,08	1,00	1,04	0,98

L'incertitude sur r_1 et r_2 est de l'ordre de $\pm$ 0,1.

Pour avoir accès aux entropies et enthalpies d'activation, nous avons étudié la variation de log r_1 et log r_2 en fonction de 1/T. En utilisant les valeurs déterminées à l'aide de la méthode "linéaire", nous obtenons les résultats suivants (tableau E-IV.7.) :

Tableau E-IV.7. Copolymérisation benzofuranne/styrène ; Variations de log r_1 et log r_2 en fonction de 1/T ; S = CH_2Cl_2 ; A = $TiCl_4$.

θ°C	T°K	1000/T	r_1	r_2	log r_1	log r_2
-75	198	5,050	0,55	0,53	-0,260	-0,276
-50	223	4,484	0,62	0,55	-0,208	-0,260
-30	243	4,115	0,80	0,71	-0,100	-0,149
0	273	3,663	0,96	0,85	-0,018	-0,070
+24	297	3,367	1,08	1,0	+0,033	0

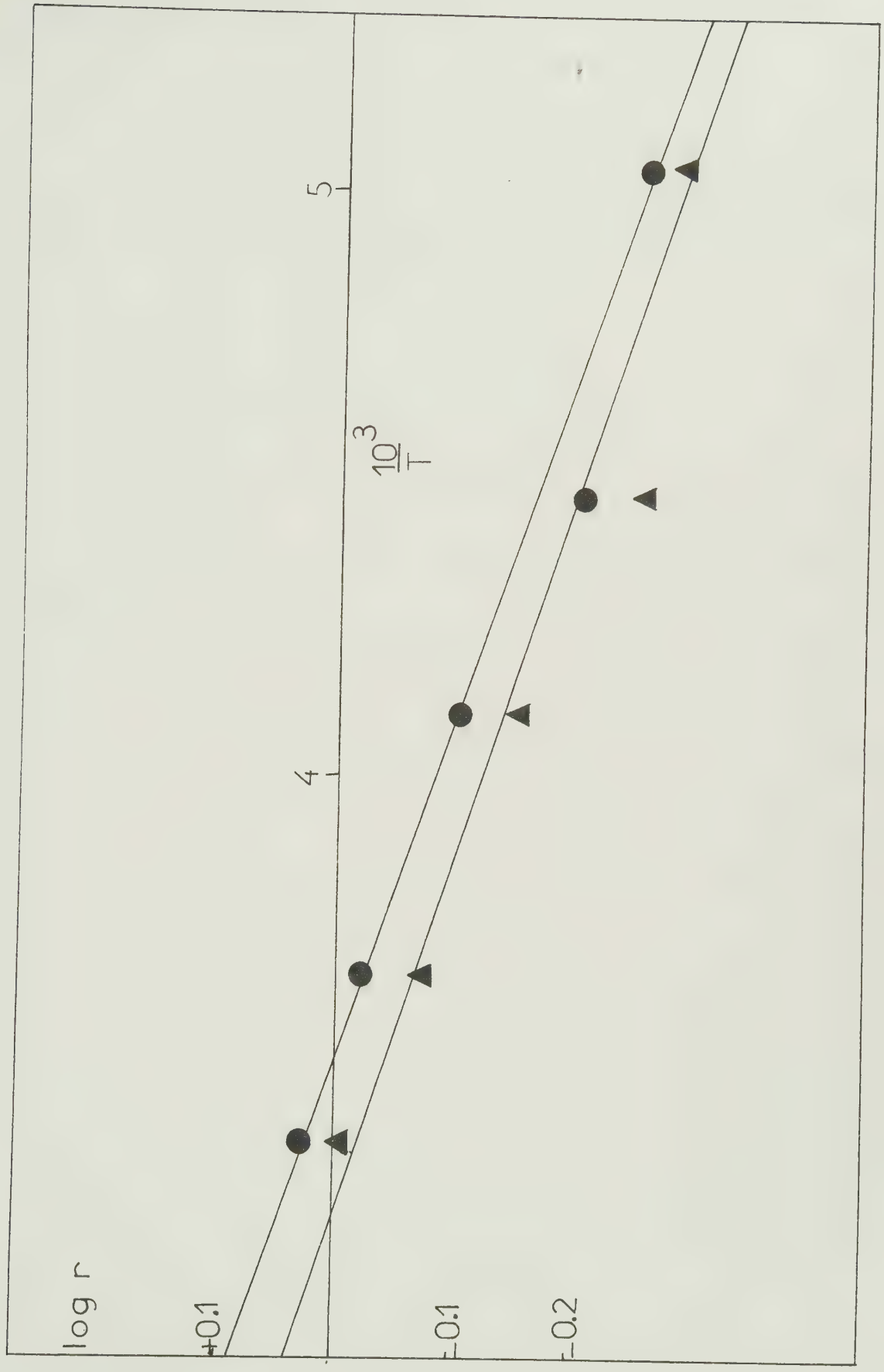


Figure E-29. Copolymérisation benzofuranne/styrène. Variation de log r_1 (●) et log r_2 (▲) en fonction de 1/T (T en °K).

Ce tableau permet de tracer les droites de la figure E-29. Les pentes de ces deux droites et leurs ordonnées à l'origine permettent de déterminer les grandeurs suivantes :

$$\Delta H^{*}_{11} - \Delta H^{*}_{12} = 0,79 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

$$\Delta H^{*}_{22} - \Delta H^{*}_{21} = 0,75 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

$$\Delta S^{*}_{11} - \Delta S^{*}_{12} = 2,85 \text{ cal.mole}^{-1}.\text{deg}^{-1}$$

$$\Delta S^{*}_{22} - \Delta S^{*}_{21} = 2,48 \text{ cal.mole}^{-1}.\text{deg}^{-1}$$

Ces résultats seront commentés dans la partie "Discussion générale".

F - GENERALITES SUR LES METHODES D'ETUDE STRUCTURALE

Nous rappelons dans ce chapitre les raisons pour lesquelles nous avons été conduit à fractionner les polymères à étudier, et par quelles méthodes nous avons réalisé l'étude des fractions. Nous faisons également un bref rappel sur la façon d'exploiter les résultats de ces différentes méthodes et sur l'ensemble des renseignements que nous pouvons obtenir.

F-I. POLYDISPERSITE DES SUBSTANCES MACROMOLECULAIRES

F-I.1. Introduction : définition de la polydispersité

Sauf dans le cas particulier des polymères vivants et de quelques polymérisations par ouverture de cycle, on obtient, par polymérisation, des matériaux hétérogènes quant à la taille des macromolécules. On dit qu'ils sont polydispersés. Ceci est dû au caractère aléatoire de nombreuses réactions parallèles à la propagation : transfert, terminaison,... etc... A l'influence de ces phénomènes sur la polydispersité se superpose l'influence des conditions opératoires d'amorçage et de destruction des parties actives. Il est évident que la façon dont l'amorceur et le tueur auront été dispersés auront un effet considérable sur la taille et la répartition des chaînes obtenues. A partir du moment où ces facteurs technologiques ont été suffisamment maîtrisés pour être reproductibles, on peut utiliser la polydispersité comme un moyen d'étude des phénomènes de transfert, de branchement, etc...

F-I.2. Fractionnement d'une substance macromoléculaire

F-I.2.a - Définition et importance

C'est une opération dont le but consiste à partager un lot de polymère en différentes fractions ne contenant chacune que des macromolécules ayant sensiblement la même masse molaire. La notion de polydispersité implique celle de fractionnement.

Si on veut analyser les différents phénomènes qui se superposent lors de la polymérisation, il faut connaître la participation à l'ensemble des chaînes de différentes longueurs, de différents taux de branchement, et pour cela essayer de les séparer. On pourra alors étudier

chacune des fractions obtenues à l'aide de mesures physiques et essayer de relier les caractéristiques de chacune des fractions aux paramètres qui interviennent lors de la polymérisation.

Dans la partie expérimentale, nous décrivons différentes méthodes de fractionnement, en insistant plus particulièrement sur celles utilisées dans ce travail.

F-I.2.b - Traitement théorique des résultats du fractionnement

Chaque fraction isolée est caractérisée par la masse molaire ou la viscosité intrinsèque du polymère qui la forme et par la quantité de produit qu'elle contient. A partir de ces grandeurs on peut caractériser le polymère de départ par une courbe de distribution ou une relation exprimant cette distribution.

+ Courbes de fractionnement

Pour chaque fraction on rassemble les renseignements suivants, qui pour l'ensemble des fractions sont groupés dans un tableau :
- masse de la fraction précipitée,
- pourcentage en masse de la fraction précipitée par rapport à la totalité de produit récupéré,
- pourcentage cumulé des fractions, c'est-à-dire somme des pourcentages de toutes les fractions jusqu'à la fraction considérée comprise,
- viscosité intrinsèque $[\eta]$ ou masse molaire moyenne $\bar{M}$ de la fraction,
- valeurs du coefficient $\frac{\Delta m}{\Delta [\eta]}$, ou $\frac{\Delta m}{\Delta \bar{M}}$ où Δm, $[\eta]$ et $\Delta \bar{M}$ représentent respectivement la masse de la fraction et les différences de viscosité intrinsèque et de masse molaire moyenne avec la fraction précédente.

A partir de ces valeurs, on peut tracer deux courbes de distribution du polymère étudié. Toutes deux traduisent les résultats du fractionnement.

— Courbe intégrale

On porte sur un graphique les masses cumulées des fractions en fonction de leur viscosité intrinsèque ou de la masse molaire des macromolécules qui les constituent ; on obtient un tracé en escalier. La courbe intégrale est obtenue en joignant les points milieux des sauts verticaux.

Dans la pratique, on calcule directement les ordonnées de ces points milieux. Ainsi, pour la i ème fraction, on porte en ordonnée $W_i = 1/2\ w_i + \Sigma w_j$ en appelant w_i le pourcentage en masse de la i ème fraction et Σw_j le pourcentage cumulé des fractions de masse molaire inférieure.

— Courbe différentielle

En principe, on porte en ordonnées la pente de la tangente en chaque point de la courbe précédente. Dans la pratique, on peut utiliser les valeurs du rapport $\frac{\Delta m}{\Delta [\eta]}$ ou $\frac{\Delta m}{\Delta \bar{M}}$ à la place de ces pentes.

Cette courbe est en général plus facile à interpréter. Cependant, il faut remarquer que les irrégularités de la courbe intégrale sont amplifiées lorsqu'on passe à la courbe différentielle : si on observe des irrégularités trop importantes, on doit effectuer un nouveau fractionnement.

+ Fonctions de distribution

Ces courbes pourraient s'interpréter de façon absolue si les fractions avaient des distributions symétriques par rapport à leur masse molaire moyenne et si ces distributions se recouvraient assez peu. En fait, ceci n'est pas vérifié par suite de "l'effet de queue".

Si on connaît une loi capable de représenter la distribution pour chaque fraction, on peut reconstituer la distribution initiale en pondérant la contribution de chaque fraction par son pourcentage en masse et en faisant la somme des valeurs obtenues : pour cela, il faut connaître la masse moléculaire moyenne en nombre $\bar{M}_n$ de cette fraction et son indice de polydispersité $I = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$ dans lequel $\bar{M}_w$ représente la masse molaire moyenne en poids.

F-I.2.c - Renseignements apportés par le fractionnement

+ Interprétation des courbes

La simple allure des courbes peut parfois donner des renseignements sur le polymère étudié : supposons qu'il se produise des branchements à partir d'une certaine grandeur de chaîne : cela se traduira par la précipitation d'une plus grande masse de polymère pour une même variation de la masse molaire, c'est-à-dire par une montée très nette de la courbe différentielle.

+ Voies ouvertes par le fractionnement

Le côté le plus intéressant du fractionnement préparatif est évidemment la possibilité qu'il offre d'étudier séparément chaque fraction en mesures physiques et de suivre les variations des différentes grandeurs caractéristiques des macromolécules d'une fraction à l'autre.

Le fractionnement permet en outre de déterminer les coefficients K et α des équations $[\eta] = K.M^{\alpha}$, valables pour des échantillons monodispersés.

F-II. RAPPEL SUR LES DIFFERENTES GRANDEURS CARACTERISTIQUES DES MACROMOLECULES

F-II.1. Masses moléculaires

. Masse molaire moyenne en nombre : $\bar{M}_n$

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum W_i}{\sum N_i}$$

i étant le degré de polymérisation, N_i est le nombre de macromolécules de masse moléculaire M_i, ce qui représente une masse W_i.

. Masse molaire moyenne en poids : $\overline{M}_w$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$ avec les mêmes notations que précédemment.

. Masse molaire en z : $\overline{M}_z$ (masse sédimentométrique)

$$\overline{M}_z = \frac{\sum W_i M_i^2}{\sum W_i M_i} = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2}$$

. Méthodes de mesure des masses molaires

Les méthodes de mesure des masses molaires des polymères sont nombreuses et chacune d'elle a en général un domaine d'application déterminé, à la fois par l'ordre de grandeur de la masse moléculaire à mesurer, par sa nature ($\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$, $\overline{M}_z$), et la nature du polymère lui-même.

On emploie fréquemment l'ébulliométrie, la cryométrie, la tonométrie, si les masses molaires à mesurer sont faibles. Cependant, les techniques propres aux macromolécules proprement dites sont surtout l'osmométrie ($\overline{M}_n$), la photogoniodiffusimétrie ($\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$, $\overline{M}_z$), la viscosimétrie (quand on connaît les coefficients K et α de l'équation $[\eta] = K.M^{\alpha}$) ; ces trois dernières méthodes sont celles que nous avons utilisées pour ce travail : elles apportent, en plus de la connaissance des masses moléculaires, de nombreux autres renseignements sur les macromolécules, comme nous le verrons plus loin.

F-II.2. Autres grandeurs, caractéristiques des polymères étudiées au laboratoire

F-II.2.a - Zones de fusion

Chaque polymère a été caractérisé par une zone de fusion comprise entre une température de début de ramollissement et une

température de fin de fluidification. Cette zone a été déterminée à l'aide d'un microscope à platine chauffante, et peut être mise en évidence également par analyse thermique différentielle.

F-II.2.b - Incrément d'indice : dn/dc

En plus des renseignements qu'il donne sur le comportement d'un polymère vis-à-vis d'un solvant, il intervient dans les calculs relatifs aux mesures de diffusion de la lumière. Il est déterminé à l'aide d'un réfractomètre différentiel pouvant recevoir des injections de solutions de polymère en continu, c'est-à-dire pouvant être utilisé comme détecteur à la sortie d'un chromatographe par perméation de gel.

F-II.2.c - Rayon de giration :

$\bar{\rho}$ est le rayon moyen des pelotes de polymère : on écrit souvent $\sqrt{\bar{\rho}^2}$ car on le rencontre dans les calculs théoriques sous forme d'une valeur quadratique moyenne. On le détermine le plus souvent à l'aide du diagramme de Zimm, par diffusion de lumière. On peut le relier à l, distance moyenne extrémité-extrémité d'une chaîne, déterminée également par diffusion de lumière (méthode des asymétriques).

F-II.2.d - Viscosité intrinsèque : $[\eta] = \left(\frac{t-t_o}{t_o c}\right)_{c=o}$

t = temps d'écoulement de la solution de polymère

t_o = temps d'écoulement du solvant

c = concentration en polymère

Etant une extrapolation à concentration nulle et faisant intervenir des rapports de temps d'écoulement, on voit qu'elle ne dépend pas de la concentration des solutions de polymère employées pour la déterminer, ni du solvant, ni du capillaire utilisé : c'est une grandeur caractéristique du polymère en solution. On déterminera à ce propos les coefficients K et α des équations. $[\eta] = K.M^{\alpha}$.

F-II.2.e - Coefficients de Viriel : A_2 et A_3 interviennent dans les équations donnant la pression osmotique exercée par une solution de polymère. Ils traduisent les interactions soluté-solvant.

F-III. VISCOSITE

F-III.1. Définitions

La viscosité est une grandeur très souvent utilisée pour caractériser un polymère, car elle est facile à déterminer, et, de plus, liée plus ou moins directement aux différents paramètres qui caractérisent une substance macromoléculaire. On peut mesurer les viscosités à l'état fondu ou en solution ; nous nous bornerons, en ce qui nous concerne aux viscosités des solutions de macromolécules.

F-III.1.a - Viscosité spécifique

Soit une solution de concentration c et de viscosité η. Si η_o est la viscosité du solvant seul, on a :

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o}$$

F-III.1.b - Viscosité spécifique réduite

$$\eta_r = \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o c}$$

F-III.1.c - Viscosité intrinsèque

$$[\eta] = \left[\frac{\eta - \eta_o}{\eta_o c} \right]_{c=o}$$

On voit que la viscosité intrinsèque ne dépend pas de c : c'est une grandeur très importante, caractéristique d'un couple solvant-polymère donné.

F-III.2. Influence du solvant

La formule donnant $[\eta]$ laisserait penser que la nature du solvant n'intervient pas, puisque l'on divise $\eta-\eta_o$ par η_o. En fait, ceci n'est expérimentalement vrai que dans le cas où l'on compare des viscosités dans de "bons solvants", dans lesquels la chaîne prend son maximum d'étirement ; en toute rigueur, ceci n'est vrai que dans les "solvants θ", c'est-à-dire dans des conditions que l'on ne peut que rarement obtenir expérimentalement de façon correcte.

F-III.3. Influence de la température

La viscosité décroît quand la température augmente. Les mesures devront être effectuées à une température rigoureusement constante.

F-III.4. Viscosité intrinsèque et masse molaire

La viscosité intrinsèque est reliée à la masse molaire par la loi de Mark Houwink : $[\eta] = K.M^{\alpha}$ dans laquelle K et α sont des constantes caractéristiques du couple polymère-solvant et où M est la masse molaire d'un échantillon monodispersé : on voit que l'on pourra définir, pour un échantillon polydispersé, une masse molaire moyenne viscosimétrique :

$$\bar{M}_v = \left(\frac{\Sigma N_i M_i^{\alpha+1}}{\Sigma N_i M_i} \right)^{1/\alpha}$$

F-III.5. Autres relations faisant intervenir la viscosité

De nombreuses relations, plus ou moins empiriques, relient la viscosité aux masses molaires, au rayon de giration, ... etc... Nous en étudierons quelques unes au fur et à mesure de leur utilisation, lors de l'exploitation des résultats fournis par les mesures effectuées.

F-III.6. Influence des branchements sur la viscosité

Les propriétés des solutions de substances macromoléculaires varient de façon très importante avec la structure des macromolécules qui les constituent. Ainsi, la solubilité décroît quand le taux de branchement augmente : un polymère totalement réticulé est en général insoluble ; l'influence du solvant se fait donc moins sentir sur une molécule branchée : celle-ci tend moins à s'étirer qu'une molécule linéaire.

Pour une même masse molaire, la macromolécule branchée possède donc une viscosité plus faible que la macromolécule linéaire : la comparaison des $[\eta]$ et des $\overline{M}_n$ et $\overline{M}_w$ sera un moyen de mettre les branchements en évidence.

F-IV. OSMOMETRIE

F-IV.1. Principe

L'osmose consiste en la diffusion d'un liquide pur vers une solution d'un composé dans ce solvant. On peut mettre ce phénomène en évidence en séparant solvant et solution par une membrane qui laisse passer le solvant mais pas le soluté et qui est dite hémiperméable.

Si la solution est enfermée dans une enceinte de faibles dimensions, on observe une montée du liquide du côté solution et ceci peut servir à déterminer la pression osmotique.

F-IV.2. Variation de π/C en fonction de C

Soit $\begin{cases} \pi = \text{pression osmotique} \\ C = \text{concentration en soluté} \end{cases}$

Pour une solution idéale, la loi de Van't Hoff s'écrit :

$$\pi = RT \cdot \frac{C}{M}$$

Pour les macromolécules en solution, cette loi devient :

$$\pi/C = RT \left[1/\bar{M}_n + A_2 C + A_3 C^2 + \ldots\right]$$

où A_2 et A_3 sont les deuxième et troisième coefficients de Viriel.

Flory indique par ailleurs un développement pour le terme A_2 :

$$A_2 = (\frac{1}{2} - \mu) \frac{RT}{V_1 d_2^2} \qquad \text{avec} \quad \mu = \alpha + \frac{\beta}{T}$$

V_1 = volume spécifique du solvant

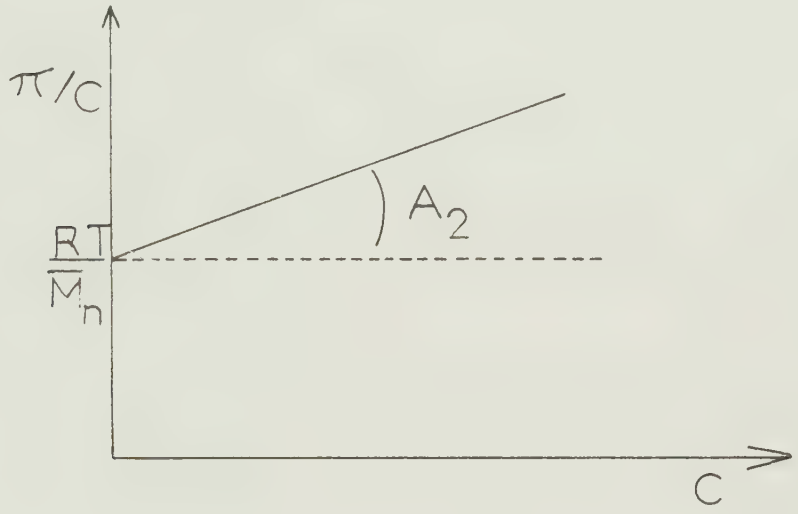
d_2 = masse volumique du soluté.

F-IV.3. Renseignements fournis par les mesures de pression osmotique

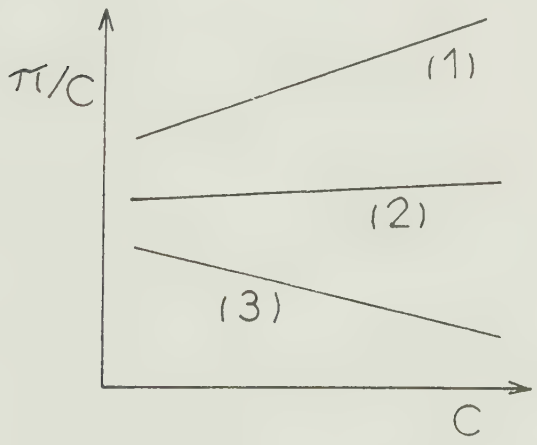
Si on trace la courbe donnant π/C en fonction de C, on peut en déduire, d'après le développement indiqué précédemment :

- $RT/\bar{M}_n$ par extrapolation à concentration nulle ;
- A_2 par mesure de la pente des droites obtenues ;
- A_3 qui dépend de la courbure des courbes obtenues. Cette grandeur est très difficile à mettre en évidence et par suite, ne peut être évaluée avec précision ;
- μ peut être ensuite obtenu par calcul à partir de A_2 ;

- α et β peuvent être déterminés si on possède un appareil susceptible de travailler à différentes températures.



En conclusion, l'osmométrie permet d'obtenir essentiellement deux grandeurs : la masse molaire en nombre $\bar{M}_n$ et le deuxième coefficient de Viriel A_2 qui donne des renseignements sur l'interaction polymère-solvant :



(1) $A_2 > 0$: solvant ayant une grande affinité pour le polymère.

(2) $A_2 > 0$ mais plus faible : solvant médiocre.

(3) $A_2 < 0$: mauvais solvant.

F-V. PHOTOGONIODIFFUSIMETRIE

F-V.1. Rappels théoriques (18, 19, 20)

Si un faisceau lumineux est envoyé dans un milieu transparent, une partie de la lumière est transmise et une autre diffusée. La quantité de lumière diffusée par une solution dépend, entre autres, de la taille et de la forme des particules de soluté. Ceci explique l'intérêt que présentent les phénomènes de diffusion pour caractériser des macromolécules en solution.

Cette étude théorique a d'abord été menée pour des molécules isotropes, de dimensions plus petites que la longueur d'onde de la lumière incidente. Elle a été étendue ensuite au cas des molécules de dimensions comparables à la longueur d'onde de la lumière incidente.

C'est ce dernier cas qui nous intéresse : nous rappellerons ici les principales formules, et leur utilisation.

F-V.1.a - Formule générale

La formule générale qui traduit la diffusion dans le cas d'une solution de macromolécules de concentration c, de masse molaire M, et dans une direction faisant un angle θ avec la lumière incidente s'écrit :

$$\frac{Kc\ P_{(\theta)}\ (1+\mathrm{Cos}^2\ \theta)}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M} + 2\ A_2C + 3\ A_3C^2 + \ldots \qquad 1$$

$P_{(\theta)}$ représente le facteur de dissymétrie, dépendant de la forme de la particule et que l'on peut écrire pour les faibles angles sous forme d'un développement limité faisant intervenir le rayon de giration ρ.

$$P_{(\theta)}^{-1} = 1 + \frac{16\,\pi^2}{3\,\lambda^2}\ \rho^2\ \mathrm{Sin}^2\ \frac{\theta}{2} + \ldots \qquad 2$$

$$\lim_{\theta \longrightarrow 0} P_{(\theta)}^{-1} = 1$$

L'étude expérimentale de $P_{(\theta)}$ à l'origine permettra donc d'évaluer les dimensions de la molécule. On pourra également connaître la forme moyenne d'une macromolécule en comparant les valeurs expérimentales de $P^{-1}_{(\theta)}$ aux valeurs calculées d'après un modèle donné.

Mais le point le plus important est que $P_{(\theta)} \longrightarrow 1$ quand $\theta \longrightarrow 0$, ce qui permet de ne pas avoir à connaître l'expression exacte de $P_{(\theta)}$, à condition de se placer à $\theta = 0$.

$\Delta R_{(\theta)}$ est le rapport de Rayleigh, traduisant l'excès de diffusion dû aux molécules en solution, par rapport à la diffusion du solvant seul.

F-V.1.b - Détermination des grandeurs caractéristiques d'un polymère. Méthode de Zimm appliquée à l'étude de la lumière diffusée

α - Masse moléculaire et coefficient de Viriel

La méthode de ZIMM (21) est basée sur le fait que $P_{(\theta)} = 1$ pour $\theta = 0$ quelle que soit la forme de la molécule. Pour pouvoir appliquer la formule 1 à angle nul, il est nécessaire de mesurer R_θ pour $\theta = 0$, ce qui est impossible directement. En conséquence, on déterminera ΔR_θ pour une série d'angles θ connus et on extrapolera à $\theta = 0$. De plus, on voit que pour calculer M, il faudra également annuler les termes du développement où la concentration C intervient : il y aura donc nécessité de faire une double extrapolation $\theta = 0$ et $C = 0$: pour réaliser ceci, on représente sur un graphique les variations de $\frac{Kc}{R_\theta}$ en fonction de θ ou d'une grandeur asservie à θ ; on prend en général comme variable l'expression $\mathrm{Sin}^2 \frac{\theta}{2} + Kc$ dans laquelle la constante K est choisie de façon à obtenir une représentation graphique convenable compte tenu des ordres de grandeur de $\mathrm{Sin}^2 \frac{\theta}{2}$ et C.

Les deux courbes correspondant à ces deux extrapolations se coupent sur l'axe des ordonnées, en un point qui correspond à :

$$\frac{1}{M} = \left(\frac{Kc}{\Delta R_\theta}\right)_{\substack{\theta = 0 \\ c = 0}} \qquad 3$$

De plus, la formule 1 montre que la droite extrapolée à angle nul a pour pente $2 A_2$, ce qui donne le second coefficient de Viriel.

β - Rayon de giration

Si on assimile la courbe à concentration nulle à sa tangente aux petits angles, et si celle-ci a pour pente m, on peut écrire :

$$\left(\frac{Kc}{\Delta R_\theta}\right)_{c=0} = \left(\frac{Kc}{\Delta R_\theta}\right)^{\theta=0}_{c=0} + m \operatorname{Sin}^2 \frac{\theta}{2}$$

ou encore, en divisant par $\left(\frac{Kc}{\Delta R_\theta}\right)^{\theta=0}_{c=0}$,

$$\frac{1}{P_{(\theta)}} = \frac{\Delta R_o}{\Delta R_\theta} = 1 + \frac{m}{\left(\frac{Kc}{\Delta R_\theta}\right)^{\theta=0}_{c=0}} \operatorname{Sin}^2 \frac{\theta}{2} = 1 + m M \operatorname{Sin}^2 \frac{\theta}{2} \qquad 4$$

Si on regarde ce que devient, quand $\theta \longrightarrow 0$ l'expression de $\frac{1}{P_{(\theta)}}$ pour une pelote de Gauss, on voit que l'on obtient :

$$\frac{1}{P_{(\theta)}} = 1 + \frac{h^2 \rho^2}{3} \qquad 5$$

avec $\rho^2 = \frac{L^2}{6}$ (carré du rayon de giration) et $h = -\frac{4\pi}{\lambda} \operatorname{Sin} \frac{\theta}{2}$.

Si on compare cette expression à 4, on en déduit

$$\frac{m}{\left(\frac{Kc}{\Delta R_\theta}\right)^{\theta=0}_{c=0}} \operatorname{Sin}^2 \frac{\theta}{2} = \frac{h^2 \rho^2}{3}$$

c'est-à-dire : $\rho^2 = \frac{3\lambda^2}{16\pi^2} \frac{m}{\left(\frac{Kc}{\Delta R_\theta}\right)^{\theta=0}_{c=0}}$ 6

γ - Généralisation aux systèmes polydispersés

Nous avons, dans ce qui précède, supposé implicitement que l'on avait un polymère de masse molaire unique M, c'est-à-dire monodispersé. Dans la réalité, ceci n'arrivera jamais et la masse molaire moyenne est la masse molaire en poids $\bar{M}_w$.

En effet, si un échantillon de polymère renferme des molécules de masses M_i, chaque espèce étant présente à une concentration C_i,

$$\Delta R_\theta = K \Sigma C_i M_i P_{i(\theta)},$$

en tenant compte dans ΔR_θ du terme $(1 + \text{Cos}^2 \theta)$.

Pour $\theta = 0$, on aura $R_\theta = K C M = K \Sigma C_i M_i$, soit

$$\bar{M} = \frac{\Sigma C_i M_i}{\Sigma C_i} = \bar{M}_w$$

On peut donc écrire $P_{(\theta)} = \frac{1}{\bar{M}_w} \cdot \frac{\Sigma C_i M_i P_{i(\theta)}}{\Sigma C_i}$ 7

Or, on a vu 5 = que pour $\theta \longrightarrow 0$, $P_{i(\theta)} = 1 - \frac{h^2 \rho_i^2}{3}$

avec $\rho_i^2 = \frac{1}{6} b^2 N_i = \frac{1}{6} b^2 \frac{M_i}{m}$

et m = masse d'un chaînon

N = degré de polymérisation

b = longueur d'un chaînon.

On obtient : $P_{(\theta)} = \frac{1}{\bar{M}_w} \cdot \frac{\Sigma C_i M_i (1 + \frac{h^2 b^2}{18 m} \cdot M_i)}{\Sigma C_i}$

$$= \frac{1}{\bar{M}_w} \cdot \frac{\Sigma C_i M_i}{\Sigma C_i} + \frac{h^2 b^2}{18 m} \cdot \frac{\Sigma C_i M_i^2}{\bar{M}_w \Sigma C_i}$$

$$= 1 + \frac{h^2 b^2}{18 m} \bar{M}_z$$

d'où, en tenant compte de la valeur de h, l'expression correspondant à un système polydispersé :

$$\left(\frac{Kc}{\Delta R_\theta}\right)_{c=0} = \frac{1}{\overline{M}_w}\left(1 + \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right)^2 \frac{b^2}{18}\,\frac{\overline{M}_z}{m}\,\mathrm{Sin}^2\frac{\theta}{2}\right) \qquad 8$$

L'étude de cette droite nous donne $\overline{M}_w$ (ordonnée à l'origine) et le rayon de giration moyen en z :

$$\overline{\rho_z^2} = \frac{b^2\,\overline{N}_z}{6} \qquad \text{avec } \overline{N}_z = \frac{\overline{M}_z}{m}$$

F-V.2. Utilisation pratique des formules de diffusion de la lumière

F-V.2.a - Méthode de Zimm

Le rapport de Rayleigh a été déterminé avec une bonne précision pour quelques solvants purs et en particulier pour le benzène. On détermine en conséquence l'intensité diffusée par rapport au benzène. L'indice B se rapportant à ce solvant, on a :

$$\Delta R_\theta = \Delta I_\theta \cdot \frac{R_B}{I_B} \qquad 9$$

Or, on avait, par considération de 1 et de l'expression de K :

$$2\,A_2C + \frac{1}{M} = \frac{2\pi^2}{\lambda_o^4 \mathcal{N}} \cdot n_o^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 P_{(\theta)} \cdot \frac{C}{\Delta R_\theta}\,(1+\mathrm{Cos}^2\,\theta) \qquad 10$$

Cette relation 10 peut s'écrire :

$$\frac{1}{M} + 2\,A_2C + \ldots = \frac{2\pi^2}{\lambda_o^4 \mathcal{N}} \cdot \frac{n_B^2}{R_B} \cdot I_B \frac{C \cdot P_{(\theta)}}{I_{(\theta)} - I^B_{(\theta)}} \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right)^2$$

Or, pour le benzène, $R_B = 16{,}3.10^{-6}$ pour $\lambda_o = 5460$ Å,

d'où $\dfrac{2\pi^2\,n_B^2}{\lambda_o^4 \mathcal{N} R_B} = 0{,}506$

On en déduit la formule 11 que nous utiliserons pour exploiter les résultats expérimentaux :

$$\frac{1}{\overline{M}_w} = 0,506.I_B.\left(\frac{dn}{dc}\right)^2 . \left(\frac{C}{I}\right)_{\substack{c=0 \\ \theta=0}} \qquad 11$$

F-V.2.b - Méthode de la dissymétrie

DEBYE (22) le premier, a montré que l'on pouvait relier la forme et les dimensions des molécules à la dissymétrie qu'elles créent dans la lumière qu'elles diffusent. On a vu que l'on avait calculé des expressions de $P_{(\theta)}$ correspondant à des modèles géométriques déterminés, faisant intervenir les dimensions caractéristiques des molécules, D (diamètre pour une sphère, longueur pour un bâtonnet, ... etc...). Ces fonctions $P_{(\theta)}$ présentent une décroissance monotone à partir de l'origine : il suffit de mesurer l'intensité diffusée à deux angles, ou, ce qui revient au même, le rapport de dissymétrie $Z = \frac{\Delta I_{(45°)}}{\Delta I_{(135°)}}$ pour remonter aux dimensions caractéristiques des macromolécules. En fait, comme les fonctions $P_{(\theta)}$ sont calculées en supposant les molécules non perturbées par l'influence du solvant, il faut mesurer $[Z]$, rapport de dissymétrie intrinsèque, extrapolé à concentration nulle. En attribuant à priori une forme déterminée à la macromolécule à étudier on détermine le (D/λ) correspondant, $P_{(90°)}$ ou $P^{-1}_{(90°)}$ (cf. courbes F-I). $\overline{M}_w$ est alors obtenue par une formule voisine de celle employée dans la méthode de Zimm : c'est en fait la formule 10 écrite pour $\theta = 90°$ et $C = 0$:

$$\frac{1}{\overline{M}_w} = \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 . \frac{2\pi^2 n_B^2}{\lambda_o^4 \mathcal{N} R_B} I_B \left[\frac{C . P_{(\theta)}}{I_{90°} - I^o_{90°}}\right]_{c=0} \qquad 10'$$

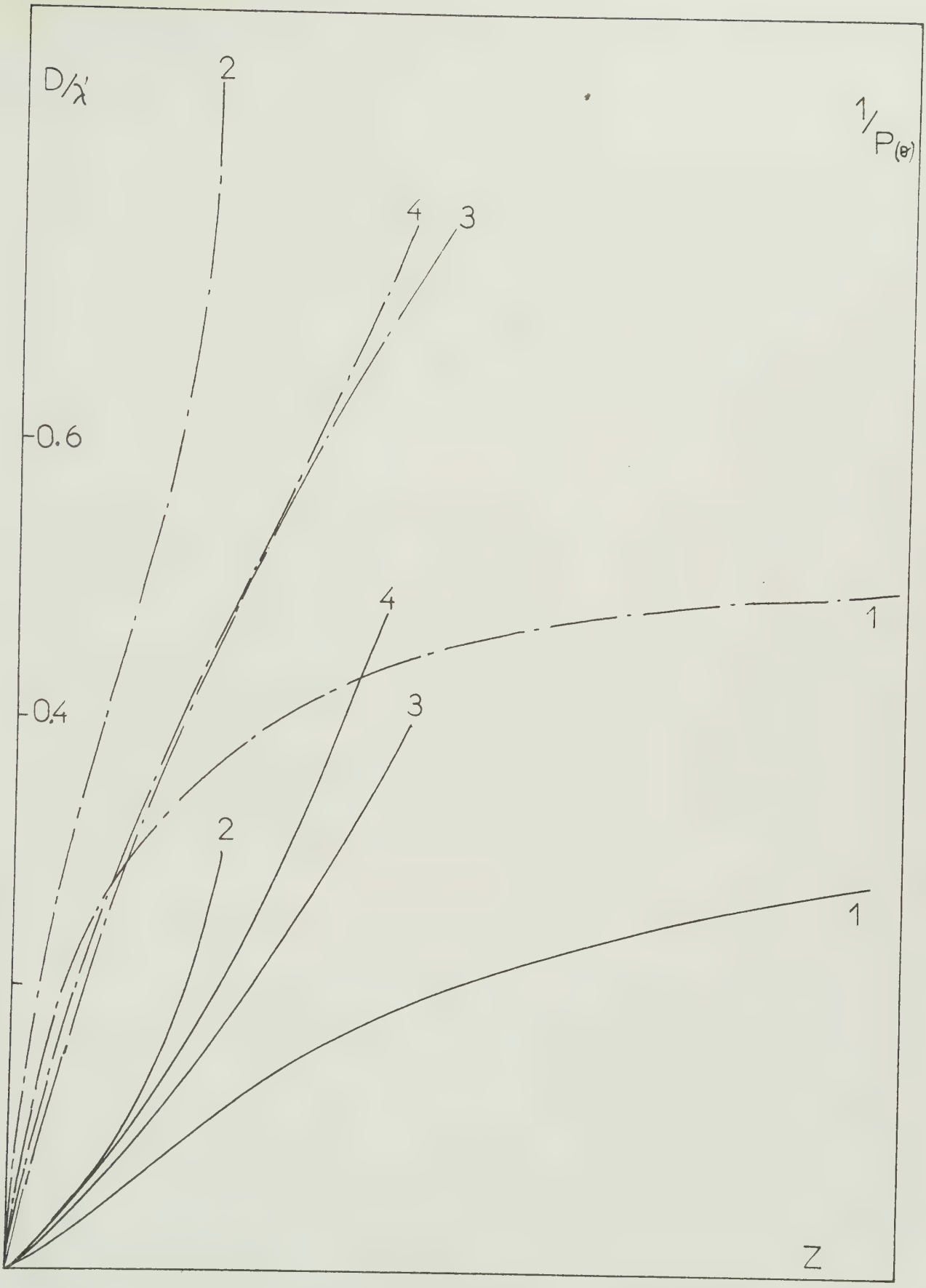


Figure F-1. Photogoniodiffusimétrie (méthode de la dissymétrie).

——— $1/P(\theta) = f(Z)$
— - — $D/\lambda' = f(Z)$ avec $\lambda' = \lambda/\eta_o$ } pour différents modèles de macromolécules :

1 : sphères ; 2 : bâtonnets ; 3 : pelotes monodispersées ;
4 : pelotes polydispersées.

soit, si on travaille en solution dans le benzène, la formule équivalente à la formule 11 de la méthode de Zimm :

$$\frac{1}{\overline{M}_w} = 0{,}506 \cdot I_B \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \left[\frac{C}{P^{-1}_{(\theta)} \; (I_{90°} - I^{o}_{90°})}\right]_{c=0} \qquad 11'$$

C'est cette formule qui sera utilisée pour exploiter les résultats expérimentaux.

F-VI. CHROMATOGRAPHIE SUR GEL PERMEABLE

La chromatographie sur gel perméable (G.P.C.) est une méthode qui permet d'évaluer directement (sans faire appel à la comparaison avec d'autres méthodes physiques) la polydispersité d'une substance macromoléculaire : elle est basée sur la pénétration plus ou moins grande des macromolécules dans les pores d'un gel ; elle a été introduite beaucoup plus récemment que les méthodes précédentes dans les laboratoires de chimie macromoléculaire.

F-VI.1. Principe

Les substances macromoléculaires, sous forme de solutions, sont envoyées dans des colonnes à garnissage de gel poreux.

Les pores du garnissage sont calibrés d'une façon telle que une partie seulement des macromolécules puisse y pénétrer : les autres, trop grosses pour pénétrer dans les pores, passeront donc entre les grains du matériau de garnissage et suivront donc un parcours plus court pour traverser la colonne : en G.P.C., les plus grosses macromolécules sortent les premières, les plus petites les dernières ; le volume d'élution minimal correspond donc au volume interstitiel des grains du garnissage et le volume maximal au volume interstitiel additionné du volume total des pores.

La détection à la sortie des colonnes se fait à l'aide d'un réfractomètre différentiel, qui suit, en continu, la variation de l'indice de réfraction de la solution éluée ; cet indice est proportionnel à la concentration de substance macromoléculaire dans la solution.

Si on fait un étalonnage préalable des colonnes à l'aide d'échantillons étalons, (fig. F-2) on peut obtenir directement la courbe de distribution d'une substance macromoléculaire. On peut ainsi vérifier l'efficacité d'un fractionnement qui doit donner des distributions aussi étroites que possibles.

Si on utilise cette technique dans un but préparatif, on peut opérer un fractionnement du polymère étudié et obtenir ainsi des fractions de produit très peu dispersées.

F-VI.2. Mesure des masses moléculaires par G.P.C.

Afin de réaliser ces mesures, on va essayer de réaliser un étalonnage du chromatographe à l'aide d'échantillons de substances macromoléculaires bien connues. Cet étalonnage devra être le plus général possible.

F-VI.2.a - Etalonnage $\log M = f(V_e)$

Cet étalonnage est défini par la relation $\log M = f(V_e)$, dans laquelle M est la masse moléculaire et V_e le volume d'élution. C'est l'étalonnage le plus simple mais aussi le moins général.

α - Cas des polymères linéaires

Si on trace les courbes $\log M = f(V_e)$ pour les différentes colonnes employées en utilisant des échantillons monodispersés linéaires, on obtient une droite qui s'incurve à la fois vers les masses molaires élevées et les masses molaires faibles. Ceci s'explique

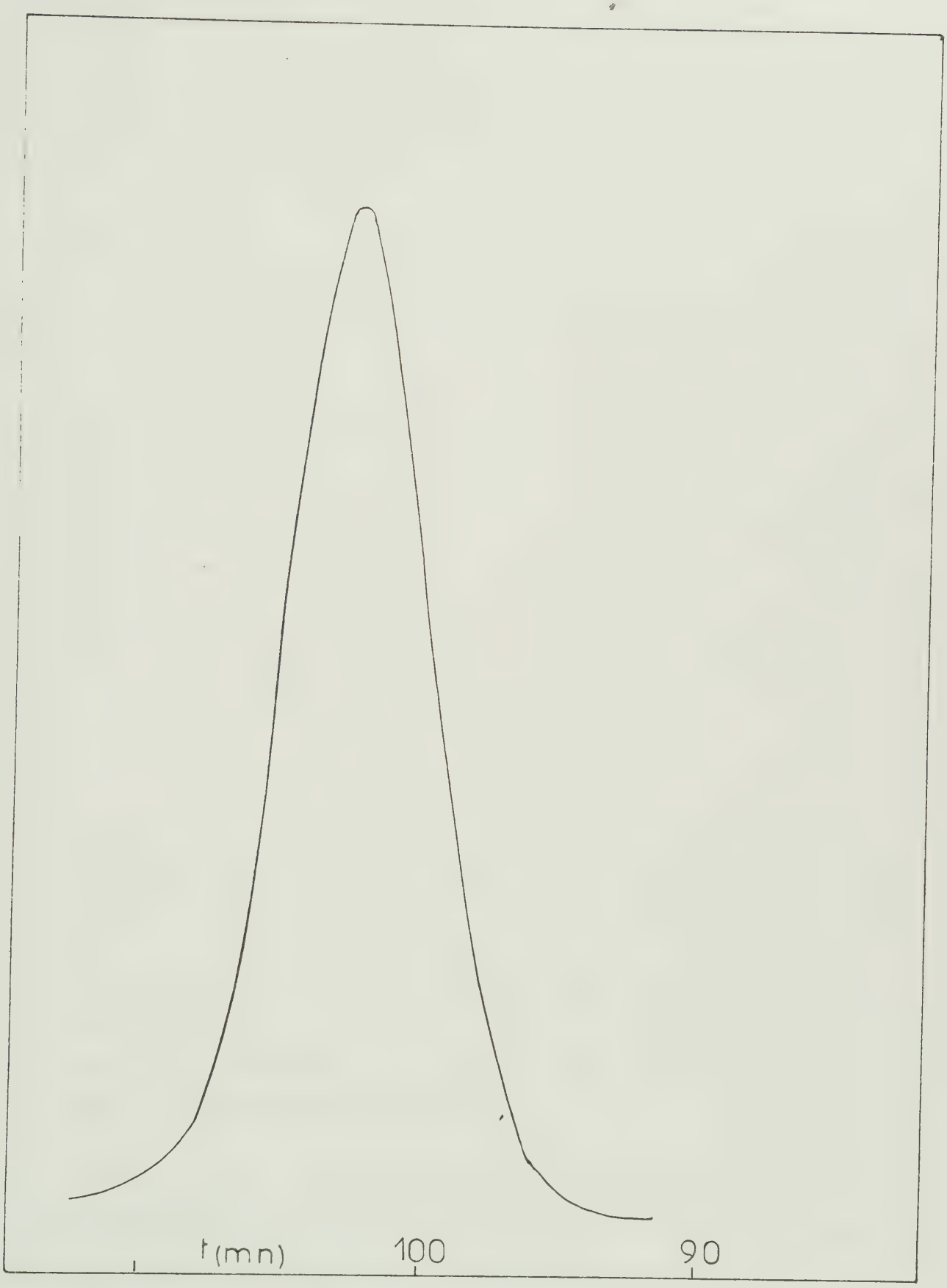
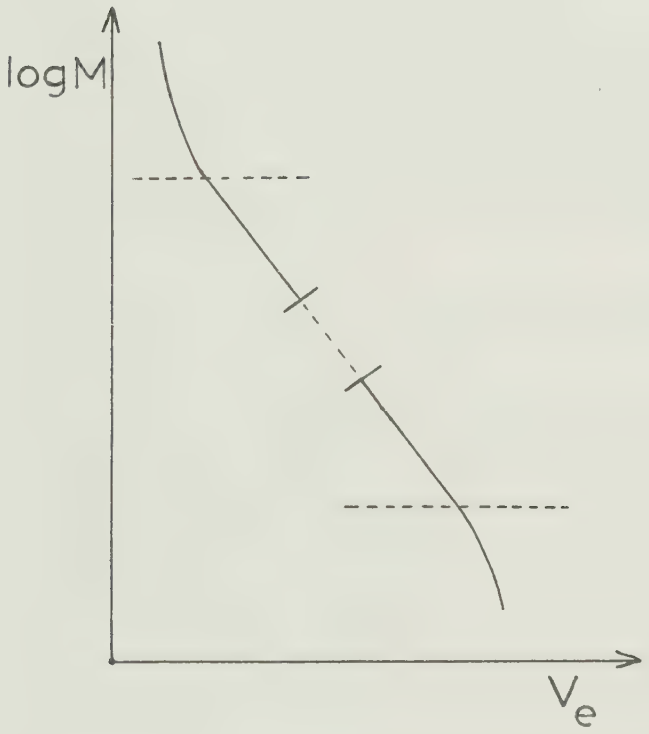


Figure F-2. Chromatographie sur gel perméable. Chromatogramme d'un "standard" "Waters" constitué de polystyrène linéaire. M_{pic} = 27200.

aisément : vers les masses molaires élevées, à partir d'une certaine limite, aucune macromolécule ne peut plus pénétrer dans les pores du gel et le volume d'élution devient constant et égal au volume interstitiel des grains du support ; vers les faibles masses molaires, en deçà d'une certaine limite, toutes les macromolécules peuvent pénétrer dans les pores et leur volume d'élution tend à être égal à la somme du volume interstitiel et du volume des pores du gel : d'où l'allure de la courbe.
La partie linéaire de la courbe correspond au domaine de séparation efficace de la colonne employée.



β - Cas des polymères branchés

Si on étudie un polymère de même nature chimique que le précédent, mais branché, on constate que pour les mêmes masses molaires que précédemment, la courbe $\log M = f(V_e)$ est déplacée vers des V_e plus grands.

Pour expliquer ceci, il faut considérer qu'en G.P.C. le paramètre réel de séparation n'est pas la masse molaire, mais la dimension de la macromolécule : à masse molaire égale, la molécule branchée a des dimensions plus réduites que les linéaires et correspond donc à un volume d'élution plus grand.

γ - Cas des polymères de natures chimiques différentes

On est ramené à un problème voisin du précédent : suivant la configuration

des monomères, son état de substitution et la façon doit les motifs vont s'enchaîner, on obtient pour des masses molaires égales des volumes d'élution différents.

On voit donc que la courbe d'étalonnage $\log M = f(V_e)$ ne pourra donner de résultat valable que dans une série de polymères de même structure et de même nature chimique : il faut donc chercher un étalonnage faisant intervenir des paramètres rendant compte de ces différences possibles entre les substances macromoléculaires (23).

F-VI.2.b - Etalonnage universel

L'étalonnage $\log M = f(V_e)$ ne convenant qu'à des types bien définis de polymères, on a cherché un étalonnage faisant intervenir directement les dimensions de la macromolécule. La loi d'Einstein $[\eta] = K \frac{V}{M}$, où V est le volume hydrodynamique de la molécule, a amené à utiliser le produit $[\eta]$. M comme mesure de ce volume et à faire un étalonnage $\log [\eta]. M = f(V_e)$. De très nombreux travaux (24, 25) ont montré que ce type d'étalonnage convenait à la fois pour les trois cas de natures de macromolécules envisagés précédemment.

On pourra donc déterminer la masse molaire de n'importe quel produit monodispersé en connaissant seulement sa viscosité et de n'importe quelle substance polydispersée à condition de connaître sa loi de Mark Houwink $[\eta] = K.M^{\alpha}$.

C'est ce dernier cas que nous aurons le plus fréquemment à traiter. Nous pourrons alors écrire :

$$[\eta]. M = K.M^{\alpha+1}$$

$$\text{et } \log [\eta]. M = \log K + (\alpha + 1) \log M = f(V_e)$$

Il suffit de transformer la courbe d'étalonnage $\log [\eta]. M = f(V_e)$ par la loi de Mark Houwink pour obtenir un étalonnage $M = f(V_e)$ valable pour un polymère de nature chimique déterminée, quelle que soit la structure de ses chaînes.

F-VI.2.c - Calcul des différentes masses molaires moyennes. Evaluation de la polydispersité

α - Utilisation de la courbe log M = f(V_e)

Si les substances à étudier remplissent les conditions précédemment définies nécessaires à l'utilisation de cet étalonnage, on va pouvoir appliquer directement les formules classiques :

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \qquad \text{et} \qquad \bar{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

On divise le chromatogramme en bandes correspondant à différents volumes d'élution (donc à différentes masses moléculaires M_i) : la distance h_i entre la ligne de base et le tracé du chromatogramme est proportionnelle à C_i et on a directement :

$$\bar{M}_n = \frac{\sum h_i}{\sum h_i/M_i} \qquad \text{et} \qquad \bar{M}_w = \frac{\sum h_i M_i}{\sum h_i}$$

- Utilisation de la courbe log $[\eta] M = f(V_e)$

On opère comme précédemment, mais à chaque volume d'élution $v_{e\,i}$ correspond maintenant le produit. On a alors :

$$[\eta_i] M_i = K M_i^{\alpha+1}$$

$$\text{Soit} \quad M_i = K^{-\frac{1}{\alpha+1}} ([\eta_i] M_i)^{\frac{1}{\alpha+1}}$$

$$\text{d'où} \quad \bar{M}_w = \frac{\sum h_i M_i}{\sum h_i} + K^{\frac{-1}{\alpha+1}} \cdot \frac{\sum h_i ([\eta_i] \cdot M_i)^{1/\alpha+1}}{\sum h_i}$$

$$\text{et} \quad \bar{M}_n = \frac{\sum h_i}{\sum h_i M_i} = K^{\frac{-1}{\alpha+1}} \cdot \frac{\sum h_i}{\sum h_i ([\eta_i] \cdot M_i)^{1/\alpha+1}}$$

ce qui peut s'écrire :

$$\overline{M}_w = K^{-\frac{1}{\alpha+1}} \sum x_i \left([\eta_i] M_i\right)^{\frac{1}{\alpha+1}}$$

et $$\overline{M}_n = K^{-\frac{1}{\alpha+1}} \sum x_i \left([\eta_i] M_i\right)^{1/\alpha+1}$$

dans lesquelles x_i est la concentration relative en molécules de masse molaire M_i, à savoir :

$$x_i = \frac{h_i}{\sum h_i}$$

En ce qui nous concerne, pour effectuer l'étude en G.P.C. du polydiméthyl-4,7 indène et du polyméthyl-6 indène, nous avons transformé la courbe d'étalonnage universel $\log [\eta] . M = f(V_e)$ par les lois de Mark Houwink de ces deux polymères afin d'obtenir deux courbes $\log M = f(V_e)$ utilisables uniquement pour ces deux substances en solution dans le benzène, mais d'un emploi plus aisé que la courbe $\log [\eta] . M = f(V_e)$ tout en étant cependant applicable quelle que soit la structure de la chaîne.

G - ETUDE STRUCTURALE DES POLYMERES

Dans tout ce qui suit, nous nommerons les fractions des différents polymères de la façon suivante :

DM 47 pour désigner le polydiméthyl-4,7 indène

Me 6 pour désigner le polyméthyl-6 indène

BF pour désigner le polybenzofuranne.

Le nombre suivant ces symboles sera le numéro de la fraction étudiée, en commençant par celles de plus forte masse molaire.

Exemple : DM 472 : 2ème fraction de polydiméthyl-4,7 indène.

G-I. ETUDE DU POLYDIMETHYL-4,7 INDENE

Le polydiméthyl-4,7 indène a été fractionné par précipitation fractionnée, puis par GPC préparative, en opérant suivant les méthodes décrites dans la partie expérimentale (cf. J-V.). Nous allons reporter dans ce qui suit les résultats relatifs à l'étude physicochimique de chacune des fractions.

Le polymère de départ avait les caractéristiques suivantes :

$$\begin{cases} [\eta] = 1{,}74 \quad 100 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1} \\ \overline{M}_n = 500\,000 \text{ (osmométrie)} \end{cases}$$

G-I.1. Fractionnement par précipitation fractionnée

On a opéré sur 29,2 g de polymère brut, pour en récupérer 27,75 (rendement 95 %) en 9 fractions.

G-I.1.a - Viscosités intrinsèques - Courbes de fractionnement

L'efficacité du fractionnement a été vérifiée par mesure des viscosités intrinsèques des fractions obtenues. Pour pouvoir tracer les courbes de fractionnement, nous avons porté dans un tableau les renseignements suivants : nom de la fraction, poids en grammes, % en masse, % cumulé, $[\eta]$. Nous avons ainsi obtenu les résultats du tableau G-I.

Tableau G-1.

Fractionnement par précipitation fractionnée du polydiméthyl-4,7 indène ($[\eta]$ = 1,74)

Fraction	Poids en gr	% en masse	% cumulé	$[\eta]$ $100\ cm^3.g^{-1}$
DM 471	3,60	12,97	100	2,1
DM 472	4,45	16,04	87,03	2,0
DM 473	4,45	16,04	70,99	1,74
DM 474	2,95	10,63	54,95	1,57
DM 475	3,90	14,05	44,32	1,3
DM 476	3,70	13,33	30,27	1,07
DM 477	2,40	8,65	19,94	0,62
DM 478	1,60	5,76	8,29	0,44
DM 479	0,70	2,53	2,53	0,22

Masse total des fractions : 27,75 g

Rendement de l'opération : 95 %.

Nous en avons tiré les courbes intégrale et différentielle (cf. F-I.2.b) correspondant à ce fractionnement.

Pour tracer la courbe intégrale (fig. G-1.), nous avons calculé les ordonnées des points milieux des paliers verticaux (h_i), ce qui donne les résultats du tableau G-1.a.

Tableau G-1.a

$[\eta]$	0,22	0,44	0,62	1,07	1,3	1,57	1,74	2	2,1
$h_i = \sum_{1}^{i-1} m_i + \frac{1}{2} m_i$	1,26	5,41	12,61	23,6	37,29	49,63	62,97	79,01	93,51

Comme nous ne disposions pas d'un très grand nombre de fractions et de masses irrégulières, nous avons préféré tracer les courbes différentielles en mesurant sur papier graphique la pente des courbes intégrales en quelques points de ces courbes. Nous avons ainsi obtenu les résultats du tableau G-1.b.

Tableau G-1.b

$[\eta_i]$	0,22	0,44	0,62	0,85	1,07	1,16	1,3	1,36	1,51	1,74	1,8	2,0	2,1
pente	16,4	16,6	17	19	22	23	25	26	28,6	32	36	44	60

Les résultats des tableaux G-1, G-1.a et G-1.b sont reportés sur la figure G-1.

Le simple examen de la courbe différentielle permet de supposer la présence de branchements pour les fractions de masses molaires les plus élevées. En effet, la pente de cette courbe augmente de façon très marquée, c'est-à-dire que pour une même variation de viscosité, on précipite une plus grande quantité de polymère. On ne peut expliquer ceci que par la présence simultanée de polymère linéaire, qui précipite de la même façon que les fractions de plus faible masse et de polymère branché, moins soluble.

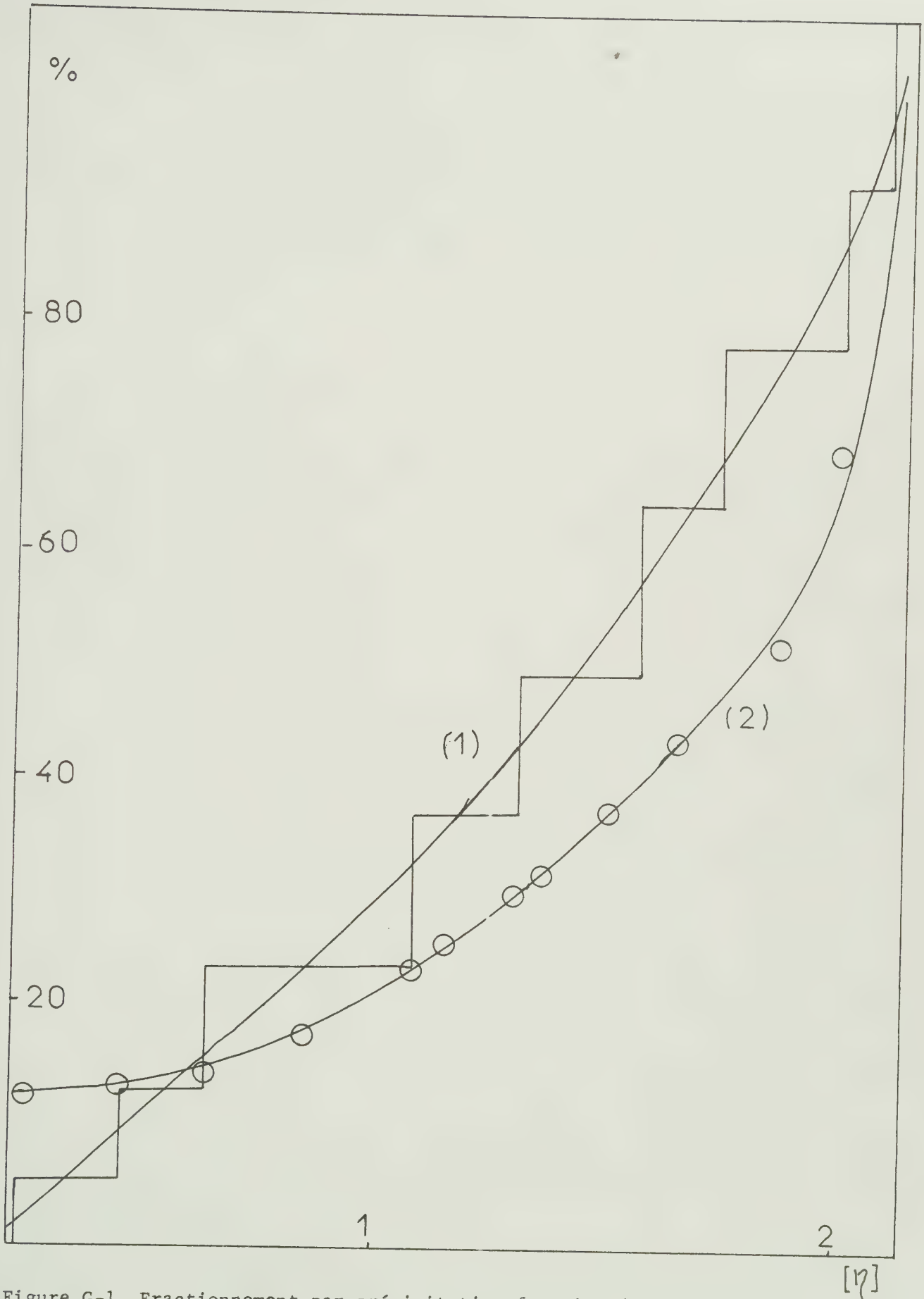


Figure G-1. Fractionnement par précipitation fractionnée du polydiméthyl-4,7 indène : courbes de fractionnement en fonction de $[\eta]$ (100 $cm^3.g^{-1}$).

(1) Courbe intégrale (% cumulé = f($[\eta]$))
(2) Courbe différentielle (dérivée de la courbe (1))

G-I.1.b - Etude par osmométrie

Toutes les fractions de polydiméthyl-4,7 indène ont des masses molaires mesurables par osmométrie. Nous avons obtenu les résultats du tableau G-2.

Tableau G-2.

fraction n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\overline{M}_n$	912000	758000	606000	540000	452000	330000	209000	124000	35000
$A_2 \cdot 10^7$ mole.g^{-2}.l	2,4	2,6	2,5	2,45	2,55	2,9	3,1	3,1	3

A_2 est mesuré avec une incertitude de $\pm$ 0,2.

Si on trace pour le polydiméthyl-4,7 indène les mêmes courbes de fractionnement que précédemment, mais en portant en abscisse les $\overline{M}_n$ (fig. G-2.), on n'observe pas cette brusque augmentation de pente pour les fortes masses, ce qui n'est pas en contradiction avec nos premières suppositions, car pour les fractions de chaînes branchées, la masse molaire croît tout comme pour les fractions contenant des chaînes linéaires.

Comme il fallait s'y attendre, on constate, en portant sur un même graphique (G-3.) $[\eta]$ et $\overline{M}_n$ en fonction du numéro d'ordre des fractions que les deux courbes "se croisent", la courbe représentative de $[\eta]$ s'incurvant vers le bas et celle de $\overline{M}_n$ vers le haut.

Les coefficients de Viriel croissent quand la masse molaire décroît (fig. G-4.). L'influence du solvant se fait moins sentir sur les chaînes de masses molaires élevées que sur celles de faibles masses molaires. On peut dire que l'affinité polymère-solvant pour des polymères de faible masse est plus grande que pour ceux ayant des masses molaires élevées.

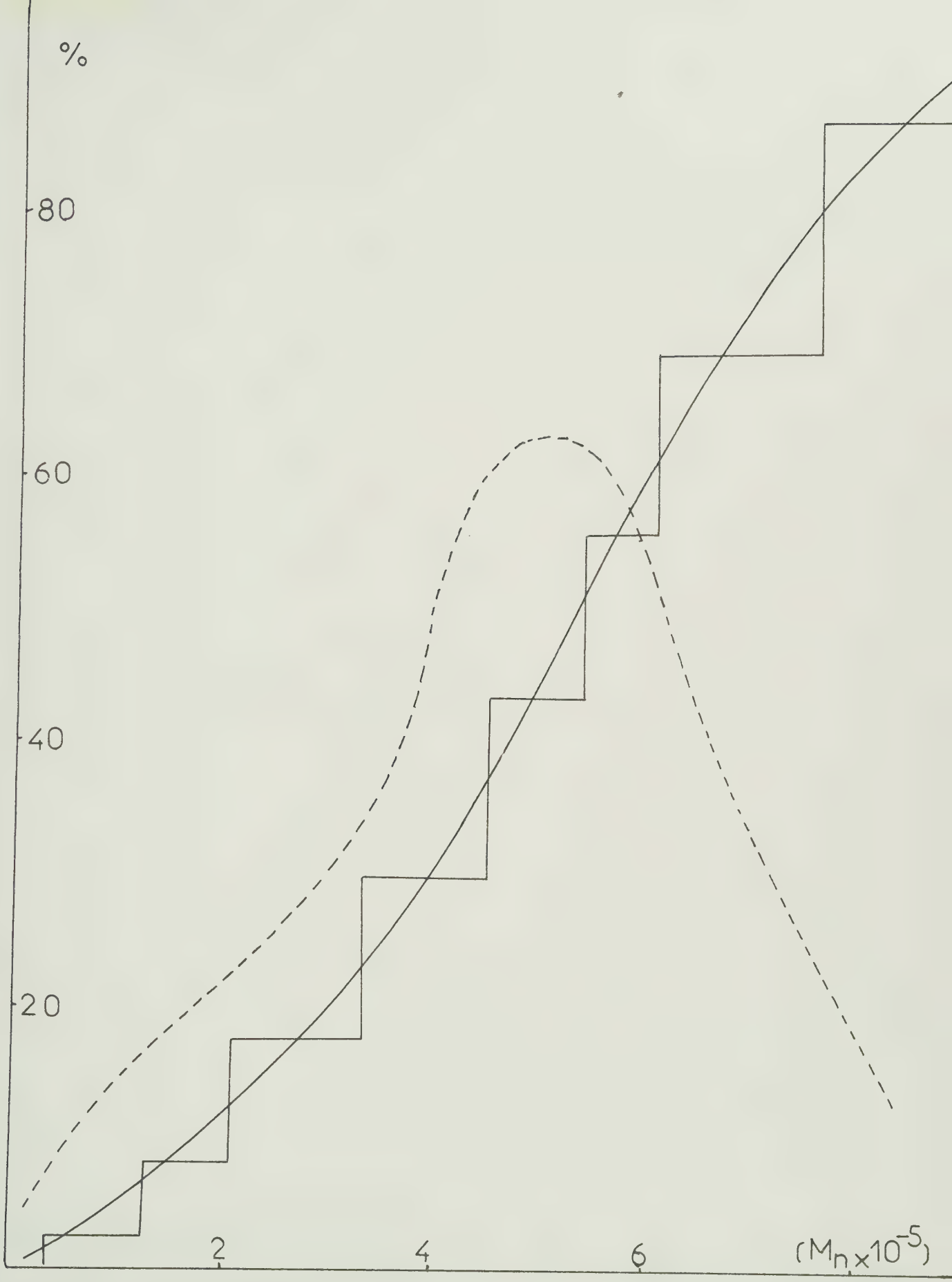


Figure G-2. Fractionnement par précipitation fractionnée du polydiméthyl-4,7 indène : courbes de fractionnement en fonction de $\bar{M}_n$.

——— : Courbe intégrale (% cumulé = $f(\bar{M}_n)$)

---- : Courbe différentielle (dérivée de la courbe intégrale)

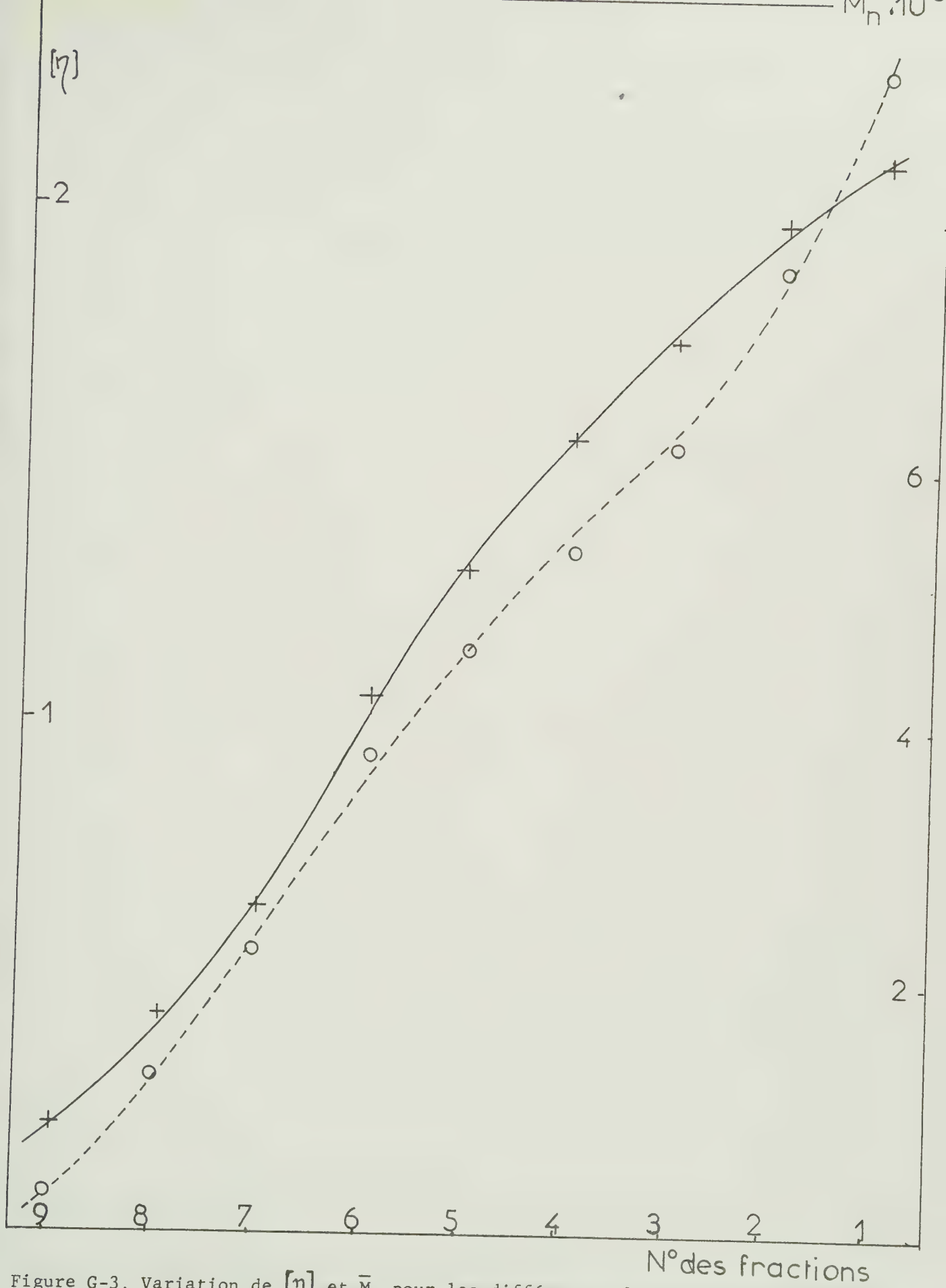


Figure G-3. Variation de $[\eta]$ et $\bar{M}_n$ pour les différentes fractions de polydiméthyl -4,7 indène.

O et ---- : M_n

\+ et —— : $[\eta]$

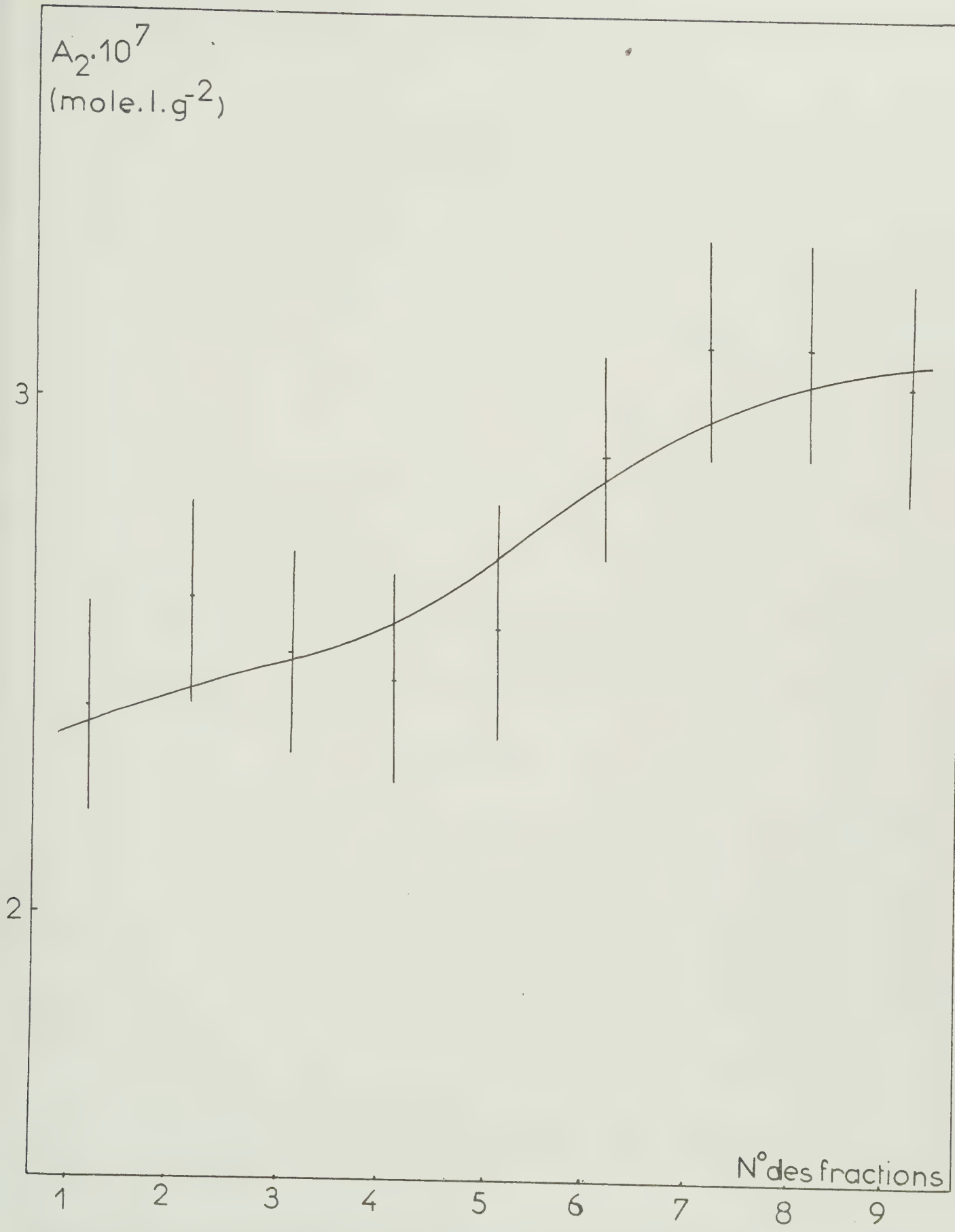


Figure G-4. Variation du second coefficient de Viriel A_2 pour les différentes fractions de polydiméthyl-4,7 indène.

Les mesures osmométriques de $\bar{M}_n$ nous ont permis, en outre, d'établir la relation de Mark Houwink entre $[\eta]$ et $\bar{M}_n$ pour le polydiméthyl-4,7 indène.

Elle est obtenue en portant sur un graphe, en abscisse log $\bar{M}_n$ pour les différentes fractions et en ordonnée les log $[\eta]$ correspondant (fig. G-5.). On obtient une droite de pente α, et dont l'ordonnée à l'origine est log K. On a ainsi trouvé pour le polydiméthyl-4,7 indène :

$$[\eta] = 3{,}5.10^{-5} \ (\bar{M}_n)^{0{,}81}_{100\ cm^3.g^{-1}} \qquad \text{à } 25°C \text{ dans le benzène.}$$

G-I.1.c - Etude par diffusion de la lumière (méthode de Zimm)

Nous avons tracé les diagrammes de Zimm pour toutes les fractions et nous avons évalué $\bar{M}_w$, ρ et A_2 de la façon indiquée dans la partie F-V. Au préalable nous avions déterminé dn/dc par la méthode décrite dans la partie J-VIII.3.a et avons trouvé 0,100 $cm^3.g^{-1}$, valeur identique à celle donnée par EVRARD (29). Nous avons obtenu les résultats du tableau G-3.

Tableau G-3.

fraction n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\bar{M}_w \ . \ 10^{-6}$	2,9	2	1,7	1,25	0,8	0,59	0,17	0,13	0,06
ρ (Å)	770	730	665	665	650	436	242	195	121*
A_2(mole.l.g^{-2}).10^7	1,1	1,5	1,4	2	2,3	2,8	3	3,2	3,2

A_2 mesuré avec une incertitude de $\pm$ 0,2.

* Sous toutes réserves car trop faible pour être mesuré avec précision.

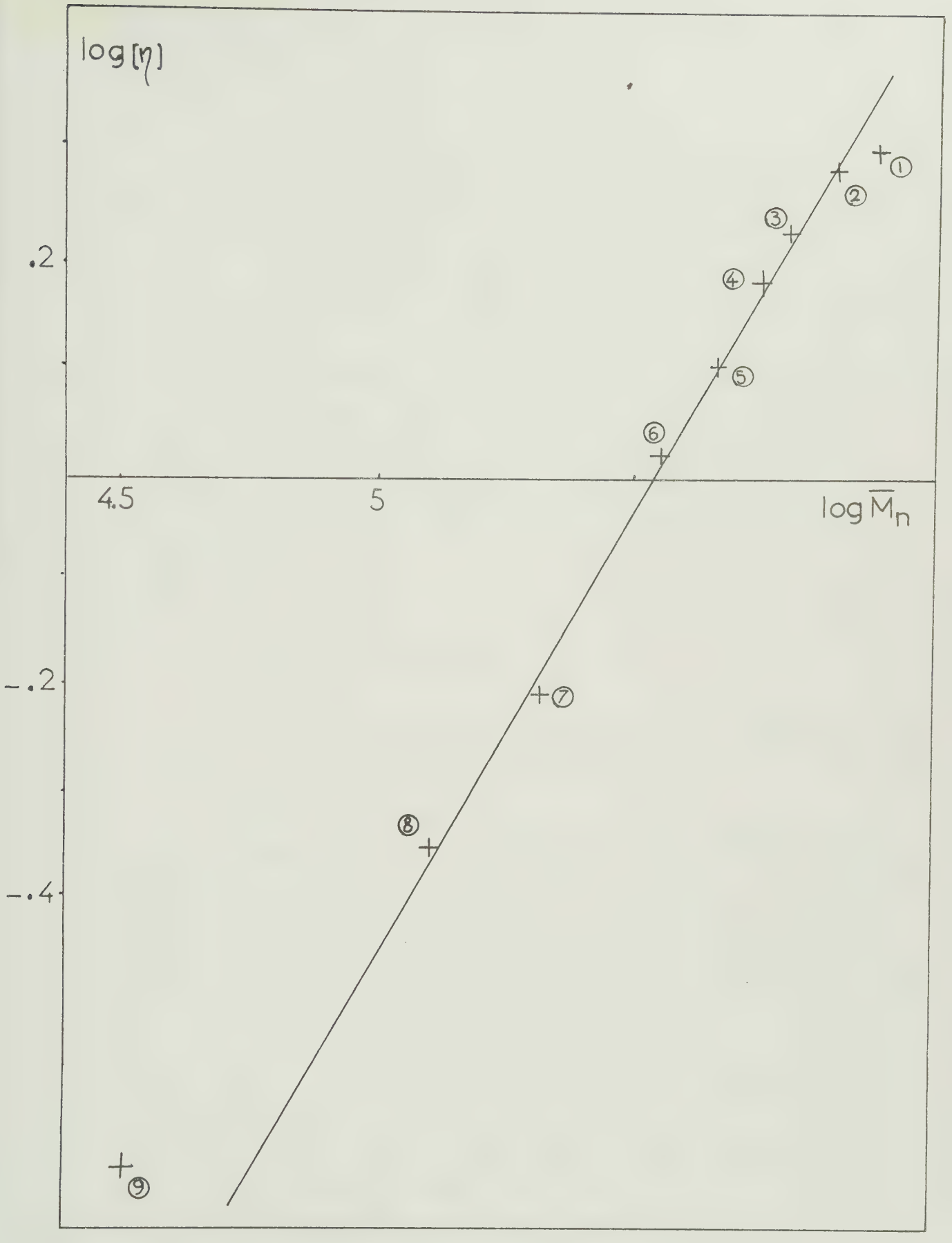


Figure G-5. Détermination des coefficients K et α de la loi de Mark Houwink.

$[\eta]$ en 100 $cm^3.g^{-1}$. $[\eta] = 3{,}5.10^{-5}.(\overline{M}_n)^{0{,}81}$

○ : n° de la fraction étudiée

En suivant la même démarche que lors des mesures osmométriques, nous avons tracé une courbe de fractionnement en portant $\bar{M}_w$ en abscisse et les pourcentages cumulés en ordonnée (fig. G-6).

Nous voyons que, comme pour la courbe $[\eta]/\bar{M}_n$, il n'apparaît pas de brusque augmentation de pente pour les fractions de masses molaires élevées.

Si de même nous portons sur un même graphe $[\eta]$ et $\bar{M}_w$ en fonction des numéros d'ordre des différentes fractions, $\bar{M}_w$ croît beaucoup plus vite que $[\eta]$ pour les fractions de masses molaires élevées (fig. G-7).

Nous avons également établi une relation de Mark Houwink entre $[\eta]$ et $\bar{M}_w$. Elle est un peu différente (fig. G-8) de celle entre $[\eta]$ et $\bar{M}_n$. Ceci est normal puisque les fractions sont relativement peu dispersées mais pas exactement monodispersées. Cette relation s'écrit :

$$[\eta] = 3{,}5.10^{-5} \ (\bar{M}_w)^{0{,}77} \quad 100 \ cm^3.g^{-1}$$

Nous avons fait figurer également sur ce graphique les points obtenus à l'aide de l'étude des fractions préparées en G.P.C. préparative (cf. ci-après § G-I.2.)

Nous constatons, ainsi que nous l'avions remarqué lors des mesures osmométriques, que A_2 croît pour les fractions de faible masse molaire. De plus, pour ces fractions pour lesquelles A_2 a été obtenu avec plus de précision, on observe un bon accord entre les valeurs obtenues par osmométrie et photogoniodiffusimétrie, comme l'indiquent les résultats du tableau G-4. et de la figure G-9.

Tableau G-4.

fraction n°	5	6	7	8	9
$A_2\ 10^7$ (osmo)	2,55	2,9	3,1	3,1	3
$A_2\ 10^7$ (D.L.)	2,3	2,8	3	3,2	3,2

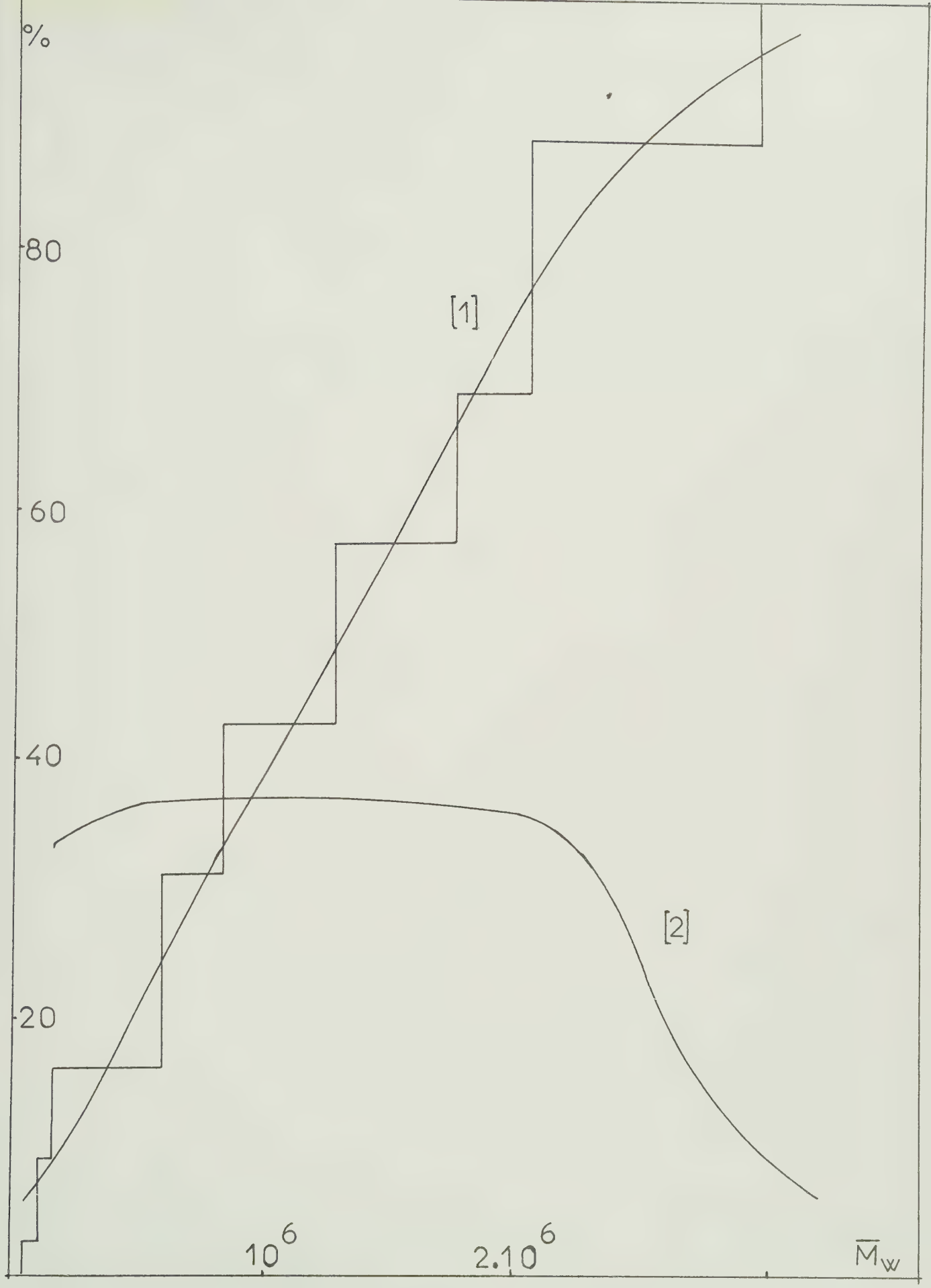


Figure G-6. Fractionnement du polydiméthyl-4,7 indène.
Courbes en $\overline{M}_w$.

[1] Courbe intégrale : % cumulé = $f(\overline{M}_w)$

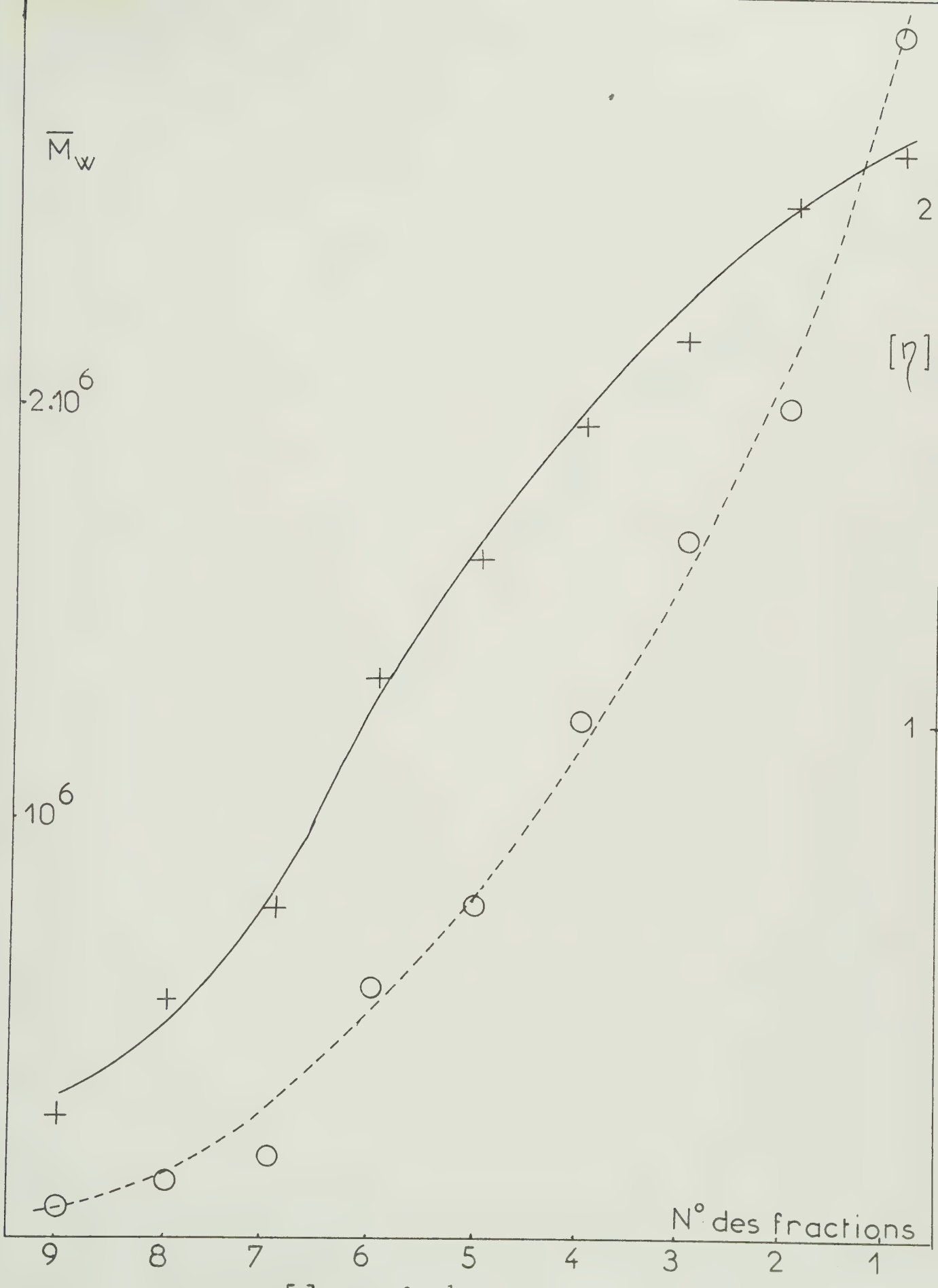


Figure G-7. Variation de $[\eta]$ (100 $cm^3.g^{-1}$).
M_w en fonction du n° d'ordre des fractions du polydiméthyl-4,7 indène.

O et ---- : $\overline{M}_w$
+ et —— : $[\eta]$

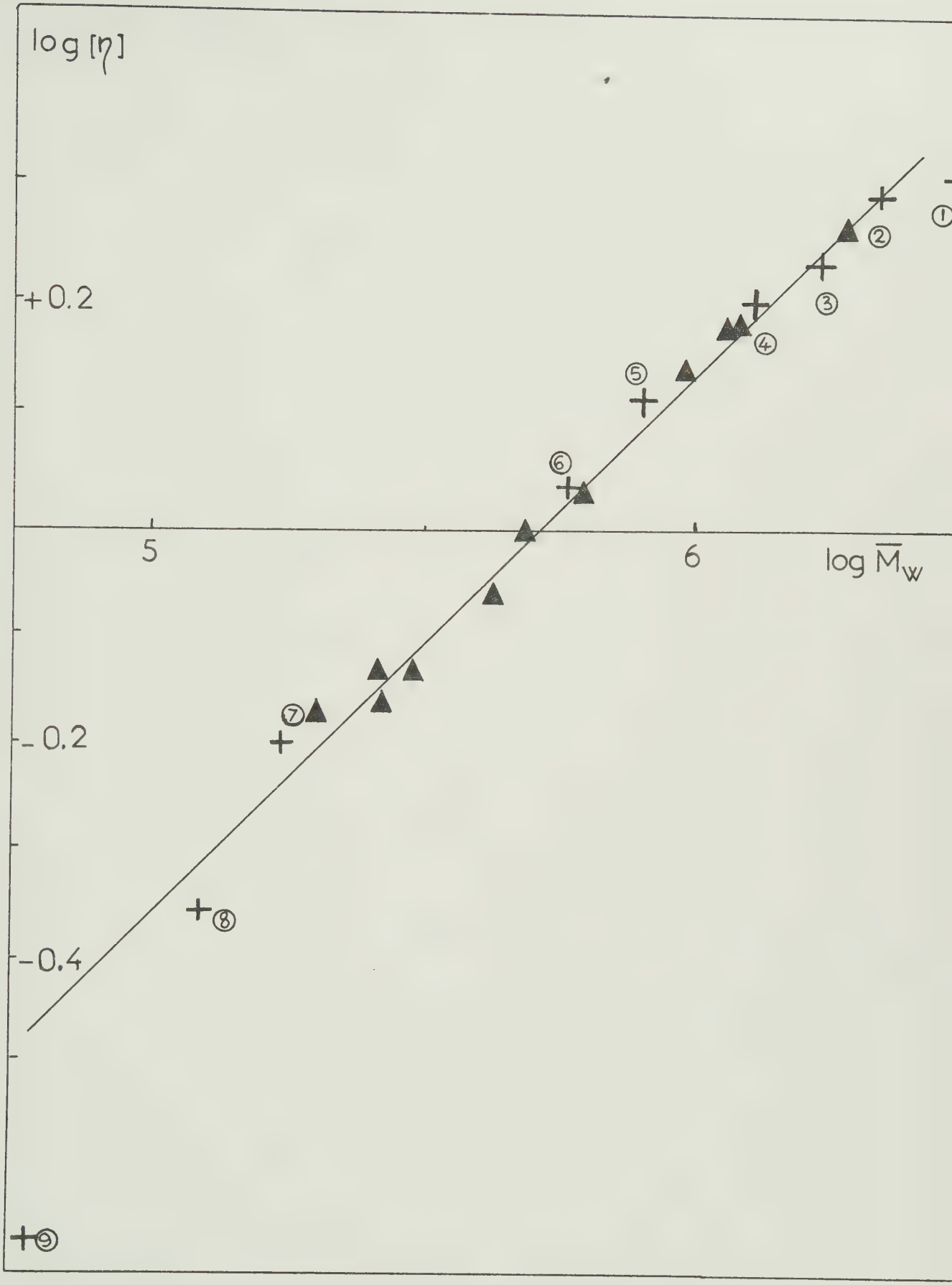


Figure G-8. Loi de Mark-Houwink ($[\eta] = K.\overline{M}_w^{\alpha}$) pour le polydiméthyl-4,7 indène ($[\eta]$ en 100 $cm^3.g^{-1}$).

+ Fractions obtenues par précipitation (n° 1 à 9).
▲ Fractions obtenues par G.P.C. préparative.

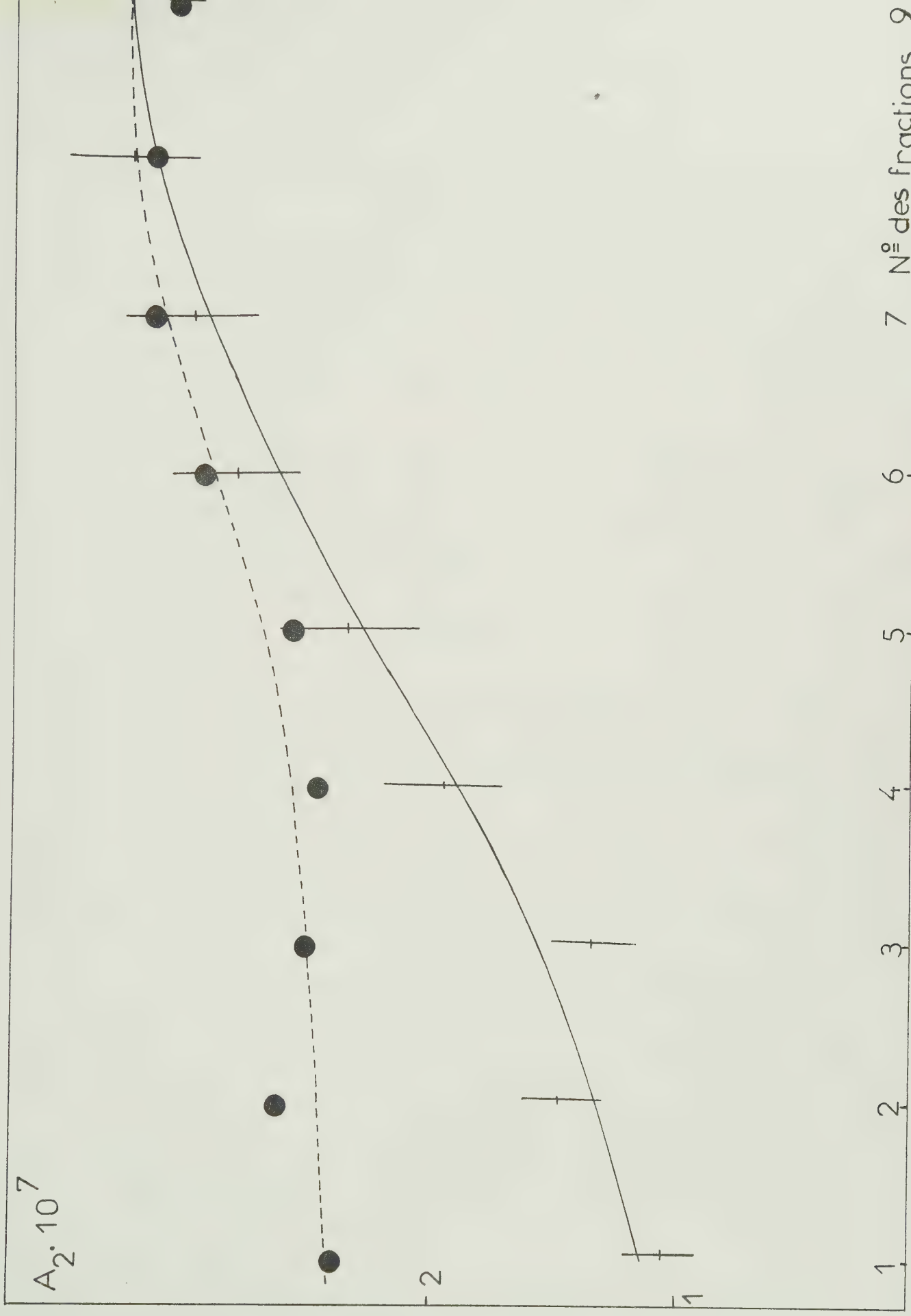


Figure G-9. Valeurs du second coefficient de Viriel A_2 (mole.l.g^{-2}) pour les différentes fractions du polydiméthyl-4,7 indène.

●----- : Valeurs mesurées par osmométrie.

G-I.1.d - Etude par la méthode de la dissymétrie

En effectuant les calculs de $\overline{M}_w$ selon la méthode exposée en F-V.2.b, on peut, en comparant les valeurs de $\overline{M}_w$ trouvées par cette méthode et celles trouvées par la méthode de Zimm, essayer de déterminer quel est le modèle de structure macromoléculaire qui représente le mieux les chaînes étudiées : sphères, bâtonnets, pelotes monodispersées ou polydispersées.

Notons que pour des valeurs de Z inférieures à 1,3, les variations de $P^{-1}_{(\theta)}$ sont assez faibles ; c'est pourquoi nous ne donnons les valeurs de $\overline{M}_w$ que pour des fractions de polydiméthyl-4,7 indène ayant des masses molaires élevées.

On obtient les résultats du tableau G-5.

Tableau G-5.

Fraction	Z	$\overline{M}_w \cdot 10^{-6}$ (dissymétrie)				$\overline{M}_w$ (Zimm) $\cdot 10^{-6}$
		Sphères	Bâtonnets	pelotes monodispersées	pelotes polydispersées	
DM 472	1,91	1,83	2,08	2,1	1,98	2,0
DM 475	1,5	0,735	0,69	0,76	0,76	0,8

Il apparaît que les macromolécules étudiées tendent à se comporter comme des pelotes polydispersées. Mais il faut noter que pour le polydiméthyl-4,7 indène, les valeurs de $[Z]$ sont situées dans une zone qui donne des valeurs de $P_{(\theta)}$ (fig. F-1) assez proches pour les différents modèles. Les différences enregistrées sont trop faibles pour être significatives. Ainsi nous ne pouvons déduire de ces mesures que les chaînes de la fraction DM 472 sont plus branchées que celles de la fraction DM 475.

G-I.1.e - Etude des différentes fractions par G.P.C.

Nous avons réalisé des chromatogrammes sur toutes les fractions du polydiméthyl-4,7 indène.

En effectuant les calculs comme il est exposé dans la partie F on a obtenu les masses molaires suivantes :

Tableau G-6.

raction n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	brut
$\bar{M}_n$	677000	577000	524000	494000	453000	310000	137000	85000	31000	42300
$\bar{M}_w$	$1,4.10^6$	$1,7.10^6$	$1,4.10^6$	$1,38.10^6$	$1,1.10^6$	$6,88.10^5$	$1,86.10^5$	$1,15.10^5$	57500	2,02.

Nous pouvons comparer ces résultats avec ceux obtenus par les méthodes précédentes.

Si nous portons dans un même tableau les $\bar{M}_n$ et $\bar{M}_w$ obtenus en osmométrie, diffusion de la lumière et G.P.C., nous voyons qu'en général, nous avons un bon accord entre les résultats obtenus par ces différentes méthodes, sauf pour les masses les plus élevées pour lesquelles on atteint les limites de résolution des colonnes de G.P.C. dont dispose le laboratoire et pour lesquelles on a certainement des macromolécules plus branchées.

Tableau G-7.

Polydiméthyl-4,7 indène

fraction n°	G.P.C.		OSMO	Diff. de lum.	
	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$ *
1	677000	$1,4.10^6$	912000	$2,9.10^6$	900000
2	577000	$1,7.10^6$	758000	2 -	770000
3	524000	$1,4.10^6$	606000	1,7 -	700000
4	494000	$1,38.10^6$	540000	1,25 -	550000
5	453000	$1,1.10^6$	452000	8.10^5	400000
6	310000	688000	330000	$5,9.10^5$	
7	137000	186000	209000	$1,7.10^5$	
8	85000	115000	124000	$1,3.10^5$	
9	31000	87500	35000	60000	

* quand il était mesurable.

Pour le polydiméthyl-4,7 indène, pour lequel le domaine de masses molaires permettait une étude plus précise, nous avons reconstitué artificiellement le chromatogramme du produit brut et nous avons porté la figure obtenue sur le même graphique que le chromatogramme réalisé directement par G.P.C. (fig. G-10). Nous constatons que le chromatogramme expérimental est déplacé vers les masses molaires élevées.

Comme nous l'avons supposé pour interpréter les résultats du fractionnement, nous constatons que lorsqu'on étudie le polymère brut en solution, il y a entraînement d'une partie des chaînes de faibles masses molaires par les plus fortes, d'où une augmentation de la concentration de ces dernières. Ce phénomène intervient moins si on a déjà fractionné et que l'on injecte ensuite les fractions en G.P.C.

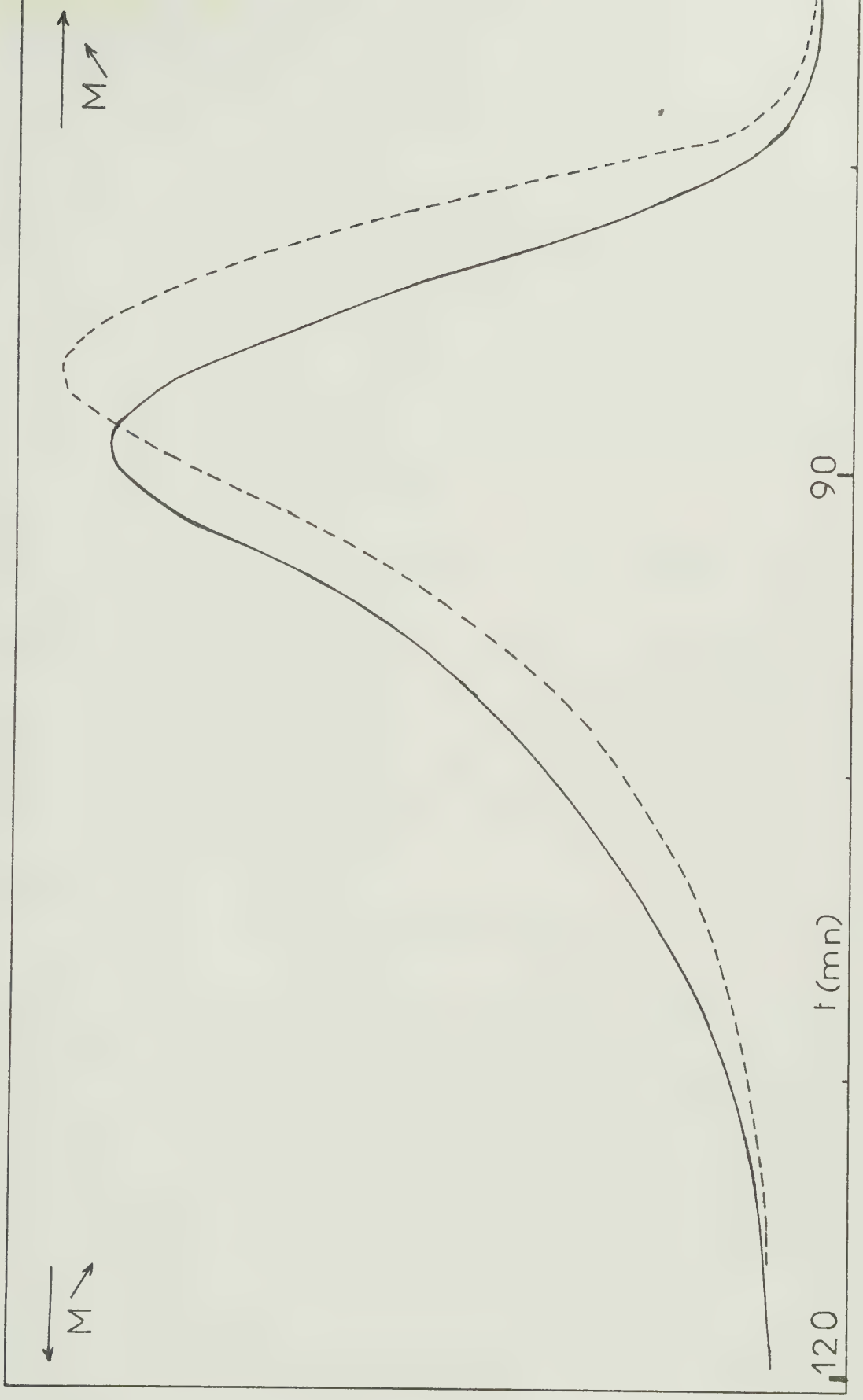


Figure G-10. Distribution de masses molaires dans le polydiméthyl -4,7 indène : Etude par G.P.C.

------ : Chromatogramme obtenu avec le polymère brut.
——— : Chromatogramme obtenu en faisant la somme pondérée de ceux des différentes fractions.

G-I.2. Fractionnement par G.P.C. préparative

Nous avons effectué un fractionnement par chromatographie sur gel perméable préparative du polydiméthyl-4,7 indène. Les résultats de ce fractionnement n'apportent rien de plus aux précédentes mesures, mais nous allons montrer que cette méthode très récente permet de travailler à la fois plus vite et plus finement dans le cas d'une étude physique des polymères.

G-I.2.a - Description du fractionnement

Nous avons injecté 4,95 grammes de polymère en solution dans 500 cm^3 de benzène. En réglant le changement de récipient collecteur à des intervalles de 3 minutes (débit 35 ml/mn), nous avons séparé l'échantillon en 30 fractions. Nous avons vérifié en évaluant la concentration d'une fraction au moyen d'un extrait sec et en calculant la masse totale recueillie en planimétrant la courbe que le rendement de l'opération est 100 %.

G-I.2.b - Etude des fractions

En calculant les concentrations de chaque fraction, nous voyons que celles-ci conviennent pour des mesures de diffusion de la lumière et de viscosité, sauf pour les premières et les dernières trop peu concentrées et pour lesquelles nous avons dû évaporer une partie du solvant.

En conséquence nous avons déterminé les masses molaires par photogoniodiffusimétrie et les viscosités intrinsèques en travaillant directement sur les solutions. Les résultats sont donnés par le tableau G-8.

Tableau G-8.

Fractionnement par G.P.C. préparative d'un échantillon de polydiméthyl -4,7 indène ayant les caractéristiques suivantes :

fraction n°	m_i	C_i (g/100 cm^3)	$[\eta]_i$ 100 $cm^3.g^{-1}$	$\bar{M}_w$ (diffusion de lumière)	% cumulé
1	0,0149	0,0141	5,03 *	10^7	100
2	0,053	0,0504	2,31	4.10^6	99,7
3	0,0931	0,0886	1,85	$1,8.10^6$	98,7
4	0,1312	0,1249	1,46	$1,2.10^6$	97
5	0,1737	0,1654	1,31	1.10^6	94,5
6	0,2267	0,2159	1,30	9.10^5	91,2
7	0,2797	0,2663	1,07	$6,5.10^5$	86,8
8	0,3307	0,3149	1,0	5.10^5	81,3
9	0,3648	0,3474	0,94	$4,5.10^5$	74,8
10	0,3861	0,3677	0,92	4,4 -	67,6
11	0,3861	0,3677	0,84	3,6 -	60,1
12	0,3623	0,345	0,82	3,5 -	52,5
13	0,3203	0,305	0,80	3,0 -	45,4
14	0,277	0,2638	0,79	3,0 -	39,1
15	0,2396	0,2281	0,79	2,9 -	33,7
16	0,2079	0,198	0,78	3,0 -	29,0
17	0,1886	0,1796	0,78	2,8 -	24,9
18	0,1737	0,1654	0,77	2,9 -	21,2
19	0,1589	0,1513	0,76	2,8 -	17,8
20	0,144	0,1371	0,76	2,8 -	14,7
21	0,1337	0,1273	0,73	2,5 -	11,8
22	0,1188	0,1131	0,65	2,0 -	9,2
23	0,1015	0,0966	0,58	X	6,9
24	0,0827	0,0787	X	X	4,9
25	0,0614	0,0584	X	X	3,3
26	0,0421	0,04	X	X	2,1
27	0,0272	0,0259	X	X	1,3
28	0,0208	0,0198	X	X	0,7
29	0,0104	0,0099	X	X	0,3
30	0,059				0,1

* La concentration étant très faible, cette valeur est donnée à titre purement indicatif.

Les X représentent des mesures n'ayant pu être effectuées par suite d'une concentration trop faible de la solution.

G-I.2.c - Interprétation des résultats du fractionnement

α - Courbes de fractionnement (fig. G-11 et G-12)

Si on trace, comme précédemment la courbe de fractionnement différentielle, on trouve la classique courbe "en cloche", montrant qu'il y a une prédominance des espèces ayant une viscosité intrinsèque voisine de 0,78. Ceci était prévisible : le polymère injecté avait une viscosité intrinsèque de 1,0 car les espèces de fortes masses contribuent plus à la valeur de la viscosité moyenne que celles de faibles masses.

Nous remarquerons que le fractionnement par précipitation n'était pas assez "fin" pour mettre en évidence la dernière partie de la courbe différentielle. Les polymères de fortes masses molaires entraînaient des polymères de masses plus faibles dans leur précipitation et la séparation était rendue impossible.

β - Viscosités et masses molaires

Si on porte les $[\eta]$ et les $\overline{M}_w$ de ces fractions sur la courbe $[\eta] = K \overline{M}_w^{\alpha}$ tracée lors du fractionnement par précipitation, on voit que les nouveaux points se placent très bien sur la droite précédemment tracée. (fig. G-8).

Si on compare la croissance de $[\eta]$ et de $\overline{M}_w$ de ces fractions, on constate que, de la même façon que précédemment, pour les deux fractions supérieures, la masse molaire $\overline{M}_w$ croît plus vite que $[\eta]$, ce qui indique la présence de branchements. Ceci ne s'observe que sur 2 fractions, car la viscosité intrinsèque exprimée en 100 $ml.g^{-1}$ du polymère fractionné par G.P.C. est seulement 1,0, alors que celle du polymère fractionné par précipitation est 1,74.

γ - Dispersité des fractions

Les fractions obtenues par G.P.C. préparative ont des distributions plus étroites que celles obtenues lors du fractionnement par précipitation, comme on le verra dans le paragraphe G-I.3., surtout en ce qui concerne les produits de fortes masses molaires, notre appareil étant équipé pour fractionner des polymères ayant des masses molaires allant de 15 millions à 15 000 environ.

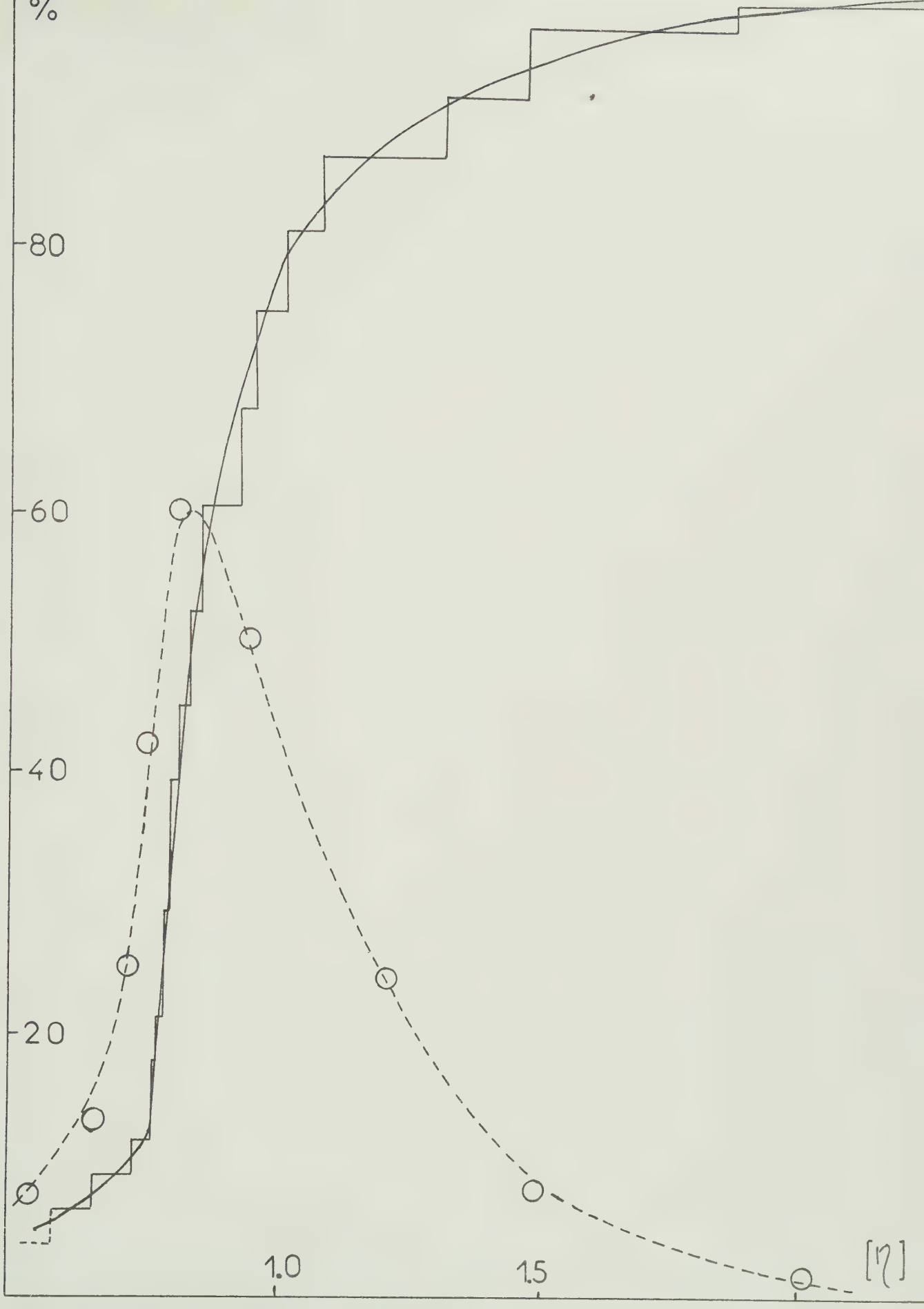


Figure G-11. Fractionnement du polydiméthyl-4,7 indène par G.P.C. préparative. Courbes de fractionnement en $[\eta]$.

——— : Courbe intégrale : % cumulé = f($[\eta]$) ; $[\eta]$ en 100 $cm^3.g^{-1}$.
------ : Courbe différentielle : dérivée de la précédente.

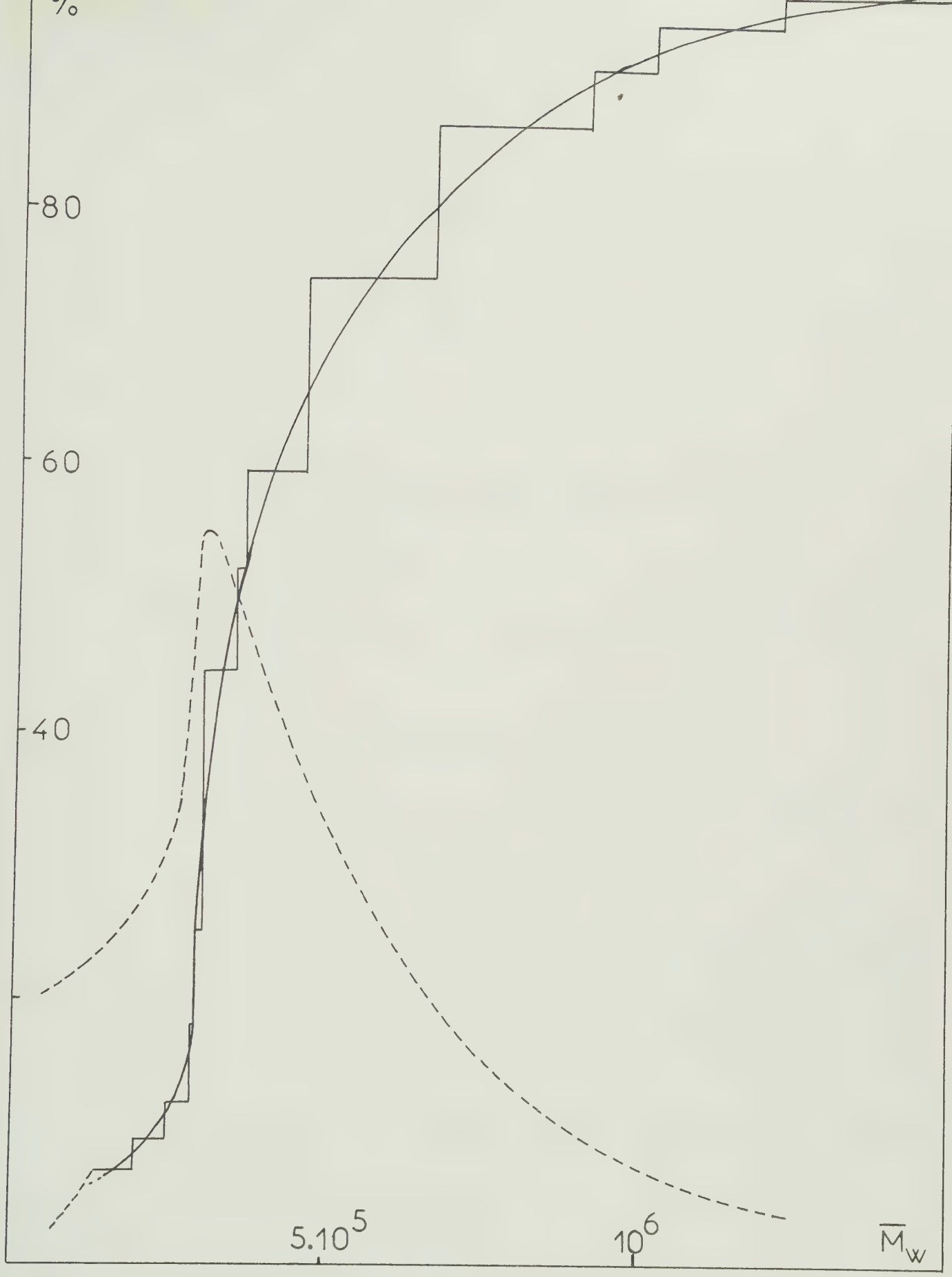


Figure G-12. Fractionnement du polydiméthyl-1-4,7 indène par G.P.C. préparative. Courbes de fractionnement en $\bar{M}_w$.

——— : Courbe intégrale : % cumulé = $f(\bar{M}_w)$ ($\bar{M}_w$ mesuré par photogoniodiffusimétrie.

------ : Courbe différentielle : dérivée de la précédente.

δ - Remarque

Le fractionnement par G.P.C. préparative ne demande que 3 heures pour donner 30 fractions, en solution dans le benzène et prêtes pour des mesures en diffusion de lumière et viscosimétrie. Seules les mesures d'osmométrie ne peuvent être effectuées directement sur les fractions obtenues.

G-I.3. Comparaison des fractionnements par précipitation et par G.P.C. préparative - Etude des polydispersités

Afin de déterminer l'efficacité des fractionnements, nous pouvons calculer, pour chaque fraction, l'indice de polydispersité $I = \overline{M}_w/\overline{M}_n$. Nous avons obtenu les résultats donnés par les tableaux G-9. et G-10.

G-I.3.a - Fractionnement par précipitation

Les résultats du tableau G-9. ont été obtenus en mesurant $\overline{M}_w$ par photogoniodiffusimétrie et $\overline{M}_n$ par osmométrie.

Tableau G-9.

Fraction n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
I	3,17	2,63	2,8	2,31	1,77	1,78	X	1,10	1,71

Les résultats du tableau G-10. ont été obtenus en déterminant $\overline{M}_w$ et $\overline{M}_n$ par G.P.C.

Tableau G-10.

Fraction n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
I	2,10	2,90	2,70	2,70	2,40	2,20	1,36	1,35	1,85

Nous pouvons donc dire, compte tenu de la précision de chacune des différentes méthodes employées, que la polydispersité augmente avec la masse molaire et se situe aux environs de 2.

Pour le polymère non fractionné, nous avons obtenu par l'étude en G.P.C. : $\overline{M}_w = 2{,}02.10^6$ et $\overline{M}_n = 4{,}23.10^5$ c'est-à-dire I = 4,77.

Ce fractionnement a permis de ramener l'indice de polydispersité de 4,77 à 2 environ.

G-I.3.b - Fractionnement par G.P.C. préparative

Nous avons injecté les solutions isolées en G.P.C. analytique et nous en avons déduit les polydispersités données par le tableau G-11.

Tableau G-11.

Fraction n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I	1,2	1,22	1,26	1,26	1,3	1,31	1,40	1,37	1,35	1,42

Fraction n°	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
I	1,45	1,41	1,47	1,41	1,48	1,45	1,42	1,5	1,49	1,48

21	22	23	24	25
1,52	1,54	1,6	1,52	1,65

Les fractions sont donc nettement moins dispersées que celles obtenues lors du fractionnement par précipitation ce qui est normal puisqu'il y en a 30 au lieu de 9.

Un fractionnement par G.P.C. préparative est par ailleurs incomparablement plus rapide qu'un fractionnement par précipitation fractionnée.

G-I.4. Autres mesures physiques

G-I.4.a - Spectroscopie infra rouge

Les spectres infra rouge des 9 fractions de polydiméthyl-4,7 indène sont rigoureusement identiques. Nous ne reporterons dans cette partie que 2 spectres correspondant pour l'un à un produit de faible masse molaire et pour l'autre à un produit de masse molaire élevée (fig. G-13 et G-14).

Les résultats obtenus à partir des différentes mesures physiques faites sur le polydiméthyl-4,7 indène, amènent à penser que les branchements décelés dans les fractions de plus fortes masses sont des branchements "longs" (chaînes latérales assez développées), car des branchements courts devraient être en grand nombre pour influencer notablement les propriétés physiques du polymère. De plus s'il y avait beaucoup de chaînes courtes, il y aurait apparition sur le spectre infra rouge du polymère des bandes relatives à leurs groupes terminaux et modification des bandes de substitution du noyau benzénique.

G-I.4.b - Zones de fusion

On constate que les températures de fusion diminuent petit à petit quand on se déplace vers les produits de faibles masses molaires. Les résultats du tableau G-11. ont été obtenus au microscope à platine chauffante.

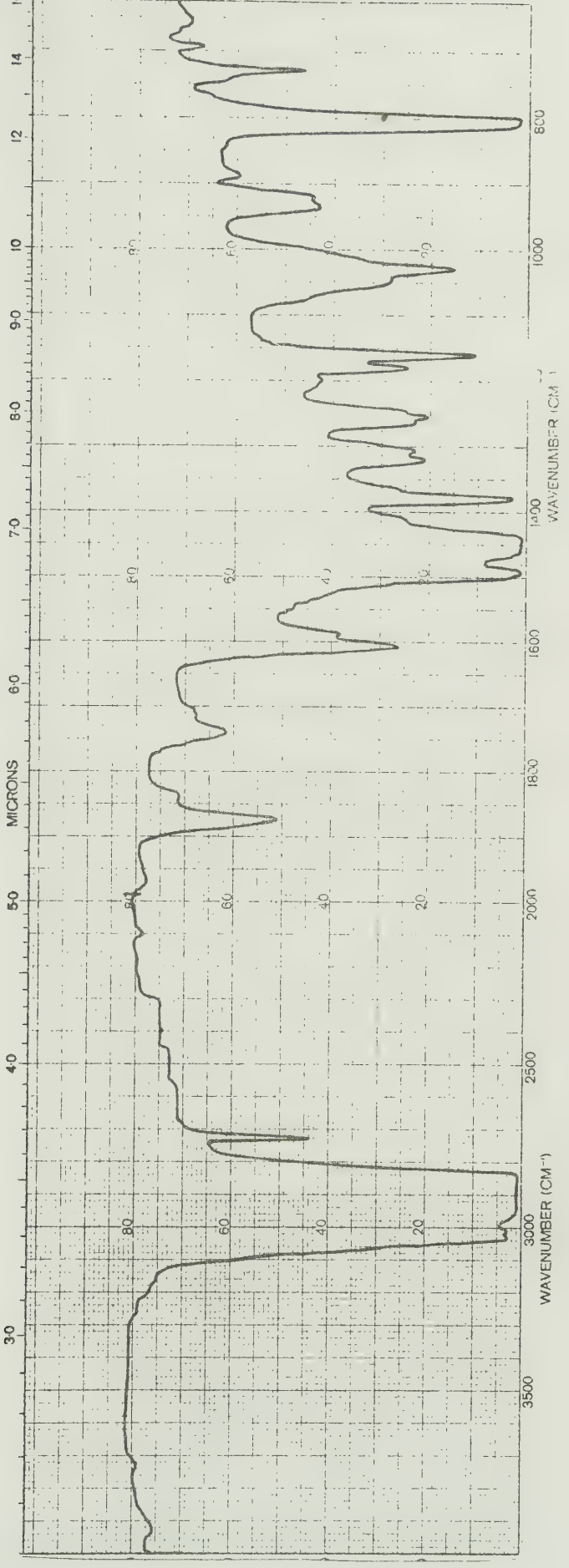


Figure G-13. Spectre IR de la fraction DM 47-1 (en film).

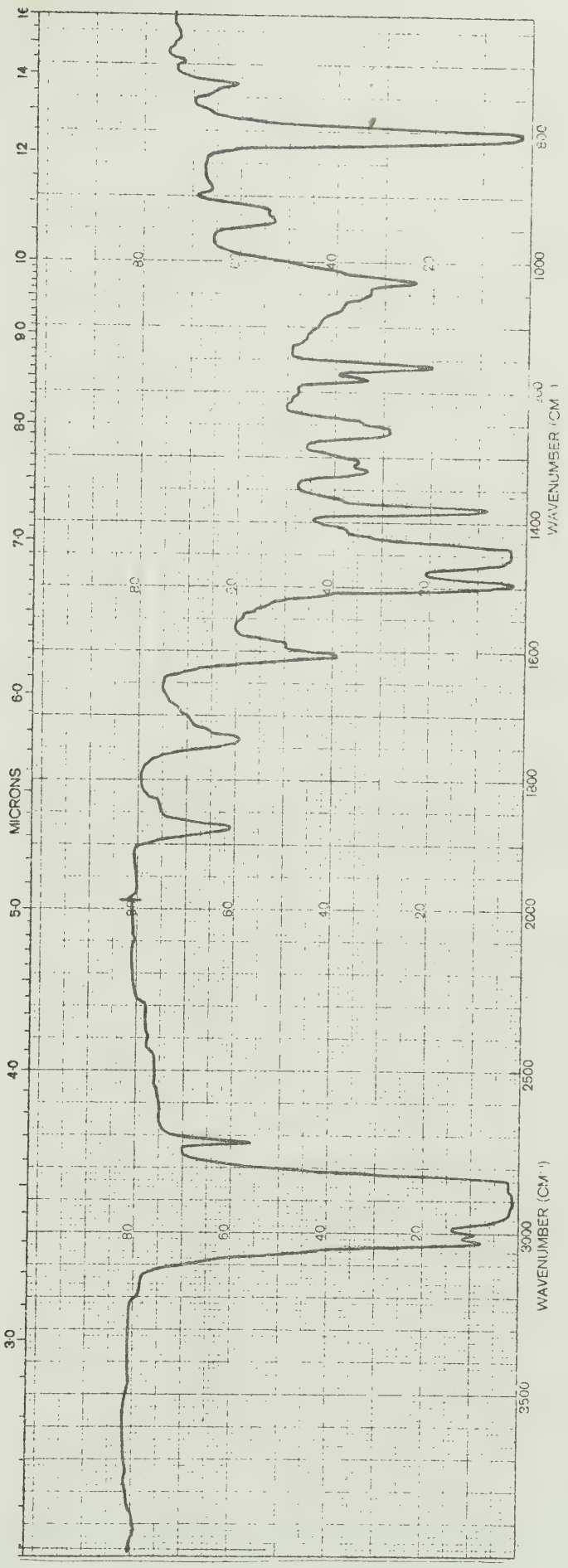


Figure G-14. Spectre IR de la fraction DM 47-8 (en film).

Tableau G-11.

fraction n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
F°C	290-2	290-2	288-9	288-9	287-8	286-7	286-7	284-5	284-5

G-I.4.c - Analyse thermique différentielle

On a observé successivement sur le thermogramme (fig. G-15) réalisé avec une vitesse de chauffe de 2°/mn :
- un pic de fusion endothermique (le sommet du pic correspondant exactement à la température de fusion trouvée précédemment) ;
- un second pic endothermique, beaucoup plus important que le pic de fusion et que nous avons attribué à la dépolymérisation des macromolécules suivie instantanément de la vaporisation du monomère. Ceci a été confirmé par les remarques suivantes :

Nous avons constaté qu'après chaque montée en température d'un échantillon, le cylindre de céramique auquel est accroché le porte échantillon est enduit d'un liquide épais ayant une forte odeur d'indène. Pour confirmer ce fait, nous avons chauffé du polymère dans un tube à essai sous azote, pour éviter le plus possible son oxydation, jusqu'à obtenir un liquide jaunâtre, que nous avons dissous dans de l'acétone et injecté en chromatographie en phase gazeuse : nous avons obtenu un pic correspondant exactement au temps de rétention du monomère.

En faisant la même opération avec un copolymère 50 % - 50 % diméthyl-4,7 indène-indène, nous avons retrouvé deux pics correspondant à chacun des monomères et ayant la même hauteur tous les deux.

On n'observe donc pas la combustion du polymère qui donnerait un pic exothermique mais 20 à 30°C après la fusion une dépolymérisation suivie de la brusque vaporisation du monomère.

De plus, en refroidissant brusquement l'échantillon après sa fusion (trempe) et en le rechauffant, on n'observe pas de changement dans l'allure du thermogramme ce qui laisse supposer qu'il n'y a pas de changement de morphologie des chaînes polymériques.

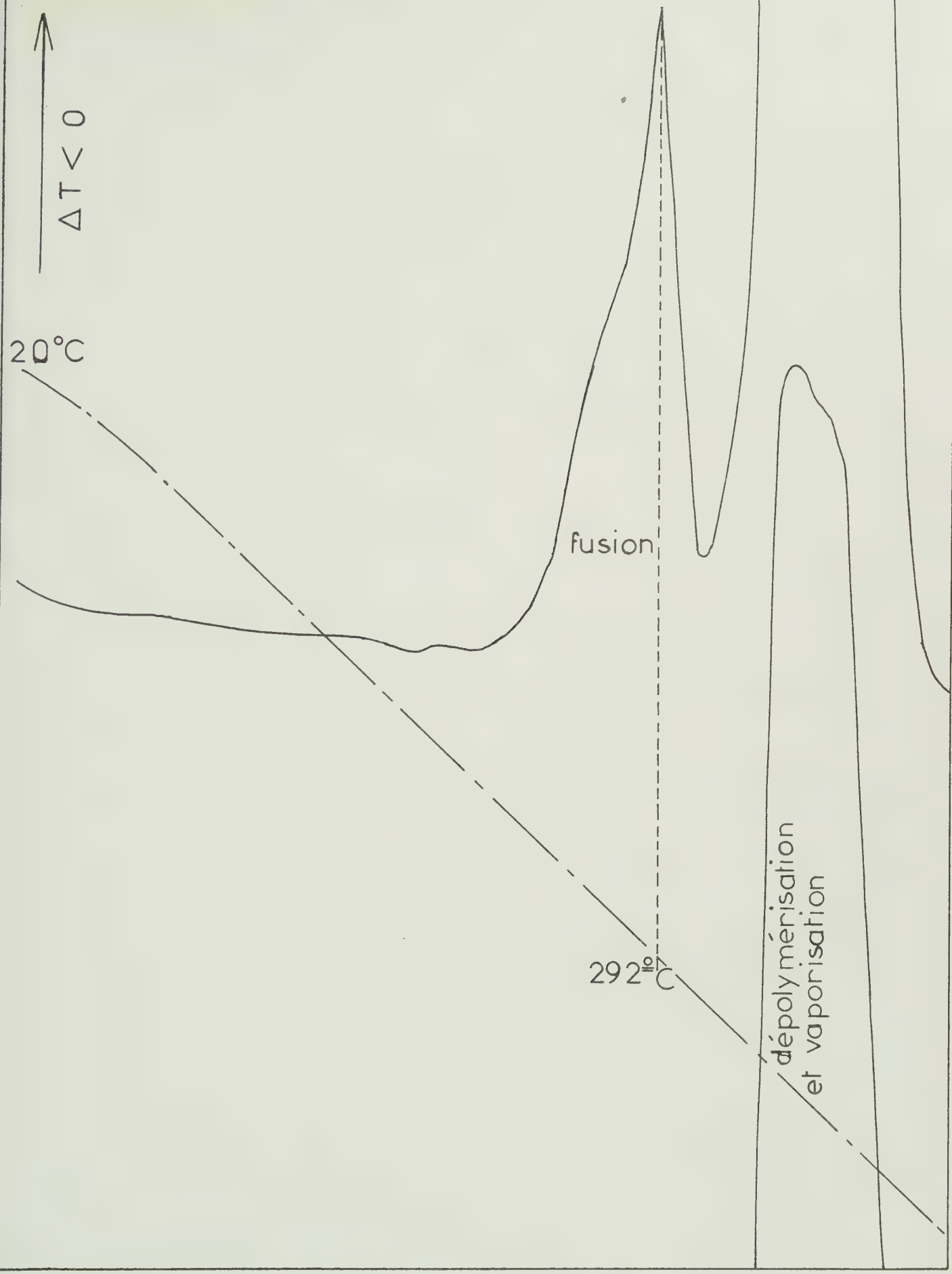


Figure G-15. Thermogramme du polydiméthyl-4,7 indène :

——·—— : Courbe de montée en température, de 20°C à 420°C(v = 2°C/mn).

——— : Courbe $\Delta T = f(T)$.

G-II. ETUDE DU POLYMETHYL-6 INDENE

Le polyméthyl-6 indène a également été fractionné par précipitation fractionnée puis par G.P.C. préparative, en utilisant les méthodes décrites dans la partie J-V. Nous exposerons dans ce qui suit les résultats concernant l'étude des différentes fractions. Nous suivrons la même démarche que pour le polydiméthyl-4,7 indène.

Le polymère avait les caractéristiques suivantes avant fractionnement :

$[\eta] = 4,2$

$\overline{M}_w = 6.10^6$ (diffusion de lumière)

G-II.1. Fractionnement par précipitation fractionnée

On a opéré sur 30,4 g de polymère, pour en récupérer 27,55 g (rendement de l'opération 91 %) en 13 fractions.

G-II.1.a - Viscosités intrinsèques - Courbes de fractionnement

Pour montrer l'effet du fractionnement, et tracer les courbes classiques correspondantes, nous avons rassemblé dans un tableau les renseignements suivants : le nom de la fraction, sa masse en grammes, son % en masse par rapport au total, son % cumulé, sa viscosité intrinsèque. Nous avons obtenu les résultats du tableau G-12.

Tableau G-12.

Fractionnement par précipitation du polyméthyl-6 indène ($[\eta]$ = 4,2)

fraction	poids en g	% en masse	% cumulé	$[\eta]$ $100\ cm^3.g^{-1}$
Me 6-1	3,45	12,55	100,0	4,44
Me 6-2	2,5	8,97	87,45	3,45
Me 6-3	1,7	6,13	78,48	3,24
Me 6-4	1,3	4,73	72,35	3,16
Me 6-5	3,5	12,72	67,62	3,1
Me 6-6	2,1	7,76	54,90	2,82
Me 6-7	2,5	8,97	47,14	2,76
Me 6-8	1,6	5,82	38,17	2,69
Me 6-9	1,8	6,55	32,35	2,66
Me 6-10	2,4	8,72	25,80	2,04
Me 6-11	1,9	6,9	17,08	1,86
Me 6-12	1,05	3,82	10,18	1,59
Me 6-13	1,75	6,36	6,36	1,29

Poids total des fractions : 27,55 g

Rendement de l'opération : 91 %

Nous en avons tiré les courbes intégrale et différentielle (cf. F-I.2.b) correspondant à ce fractionnement.

Pour tracer la courbe intégrale (fig. G-16), on a calculé les ordonnées des points milieux des paliers verticaux (h_i), ce qui donne les résultats du tableau G-13.

Tableau G-13.

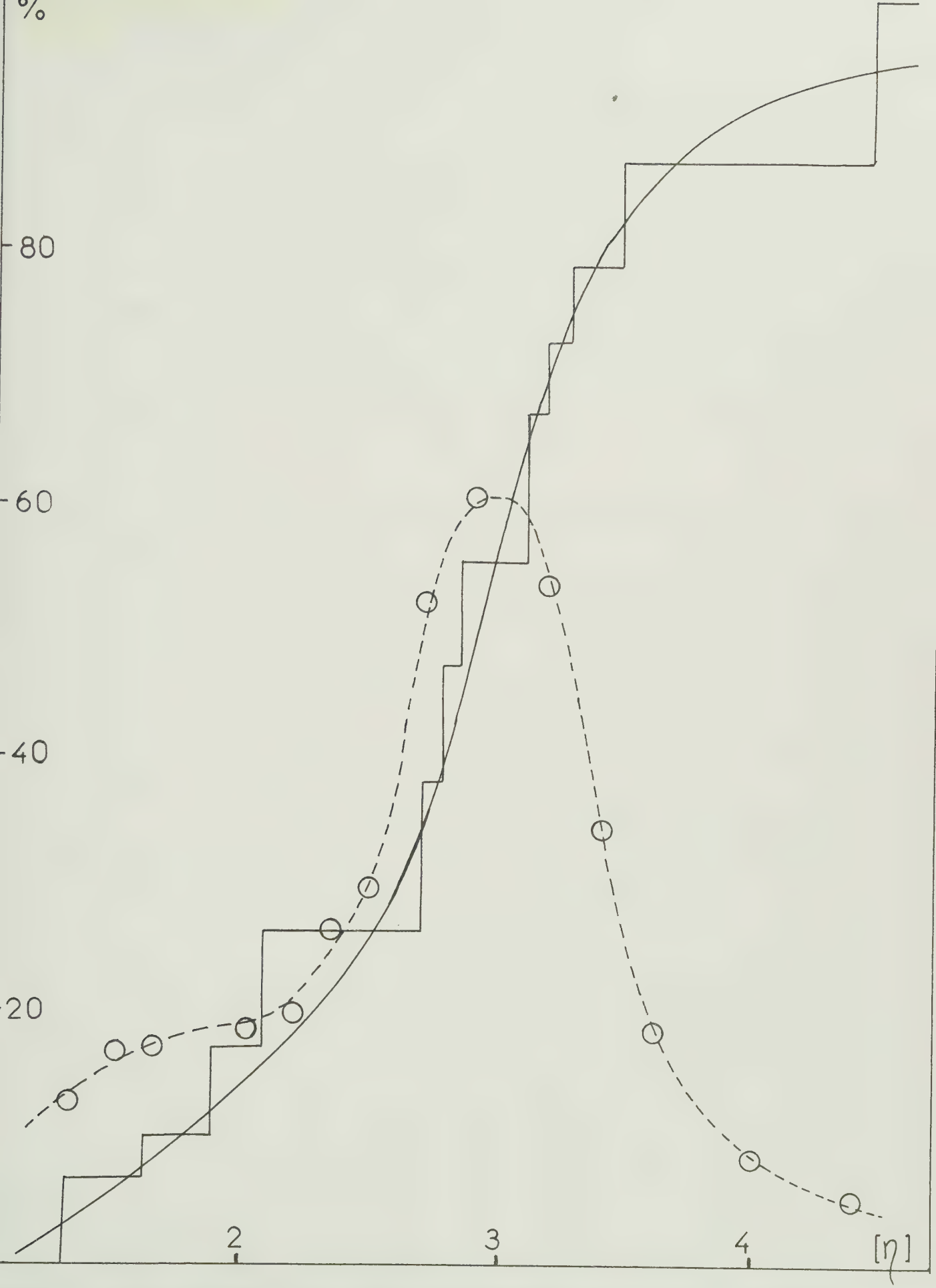
$[\eta]$	1,29	1,59	1,86	2,04	2,66	2,69	2,76	2,82	3,1	3,16	3,24	3,45	4,
$= \sum_{1}^{i-1} m_i + \frac{1}{2} m_i$	3,18	8,27	13,63	21,44	29,07	35,26	42,65	51,02	61,26	69,98	75,41	82,96	93,

Pour la courbe différentielle (fig. G-16), comme on ne dispose pas d'un très grand nombre de fractions et que celles-ci ont des masses inégales, on a préféré mesurer sur le graphe précédent les pentes en quelques points de la courbe (tableau G-14.)

Tableau G-14.

$[\eta_i]$	1	1,3	1,45	1,6	1,8	2	2,2	2,3	2,5	2,7	2,9	3,2	3,4	3,6	4,0	4,4
pente	27	32	40	42	45	-	48	65	73	130	150	130	85	44	21	13

Contrairement à ce que nous avions observé avec le polydiméthyl -4,7 indène, la courbe différentielle présente un maximum. La croissance des chaînes par propagation linéaire est certainement prédominante : la fraction Me 6-1 qui a une viscosité très élevée, est certainement linéaire.



igure G-16. Fractionnement du polyméthyl-6 indène par précipitation fractionnée.
Courbes de fractionnement en $[\eta]$. ($[\eta]$ en 100 $cm^3.g^{-1}$).

——— : Courbe intégrale : % cumulé = f($[\eta]$).
------ : Courbe différentielle : dérivée de la précédente.

G-II.1.b - Etude par Osmométrie

Les fractions de polyméthyl-6 indène ont des masses trop élevées pour être étudiées en osmométrie (9 d'entre elles ont une masse molaire $\bar{M}_n$ supérieure à 10^6). Les mesures effectuées correspondent à des variations de pression osmotique très faibles. C'est pourquoi nous ne donnons les valeurs de $\bar{M}_n$ pour ces fractions qu'à titre purement indicatif et sans en tirer aucune conclusion (tableau G-15.)

Tableau G-15.

fraction n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$\bar{M}_n \cdot 10^{-6}$	2	1,5	1,2	1,2	1,2	1,15	1,15	1,1	1	0,85	0,8	0,7	0,5

G-II.1.c - Etude par diffusion de la lumière (méthode de Zimm)

Nous avons d'abord mesuré l'incrément d'indice par la méthode décrite en J-VIII.3.a. Nous avons obtenu 0,100 $ml.g^{-1}$.

Nous avons ensuite tracé les diagrammes de Zimm pour toutes les fractions et évalué $\bar{M}_w$, ρ et A_2 comme indiqué dans la partie F-V. Nous avons ainsi obtenu les résultats du tableau G-16.

Tableau G-16.

fraction n°	$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$	ρ (Å)	$A_2 \cdot 10^7$ (mole.l.g^{-2}
1	7,0	1280	0,9
2	4,8	1160	1,1
3	4,0	1103	1,15
4	3,9	1072	1,1
5	3,7	1050	1,2
6	3,2	1000	1,3
7	3,2	980	1,45
8	3,0	870	1,55
9	2,9	867	1,5
10	2,0	785	1,6
11	1,8	773	1,8
12	1,3	725	1,9
13	0,9	520	2

Ces résultats nous ont permis de tracer les courbes de fractionnement pour lesquelles $\bar{M}_w$ est en abscisse (fig. G-17). Cette courbe et celle obtenue en portant $[\eta]$ en abscisse sont analogues. Ceci montre que $[\eta]$ et $\bar{M}_n$ croissent sensiblement de la même façon et laisse supposer qu'il n'y a pas de changement de structure entre les fractions de tête et les fractions de queue. On constate également ceci en portant $[\eta]$ et $\bar{M}_n$ en ordonnées et les n° des fractions en abscisse (fig. G-18).

Nous avons également établi la relation de Mark Houwink entre $[\eta]$ et $\bar{M}_w$ (fig. G-19) et l'utiliserons pour les calculs de G.P.C. Elle s'écrit :

$$[\eta] = 3{,}4.10^{-4} \ (\bar{M}_w)^{0{,}6} \ 100 \ cm^3.g^{-1}$$

Pour les raisons données précédemment, nous n'avons pu établir de relation entre $[\eta]$ et $\bar{M}_n$.

Nous avons également représenté les variations du coefficient de Viriel A_2 en fonction du numéro des fractions (fig. G-20). Comme cela était prévisible, il augmente régulièrement quand on se déplace vers les fractions de masses molaires faibles.

G-II.1.d - Etude par la méthode de la dissymétrie

En effectuant les calculs de $\bar{M}_w$ par cette méthode (cf. F-V.2.b) et en comparant ces valeurs avec celles obtenues par la méthode de Zimm nous avons essayé de rapprocher la structure du polyméthyl-6 indène de celle d'un "modèle" (sphère, bâtonnet, pelote ...). Nous avons porté dans le tableau G-17, les résultats obtenus pour la première et pour la dernière fraction.

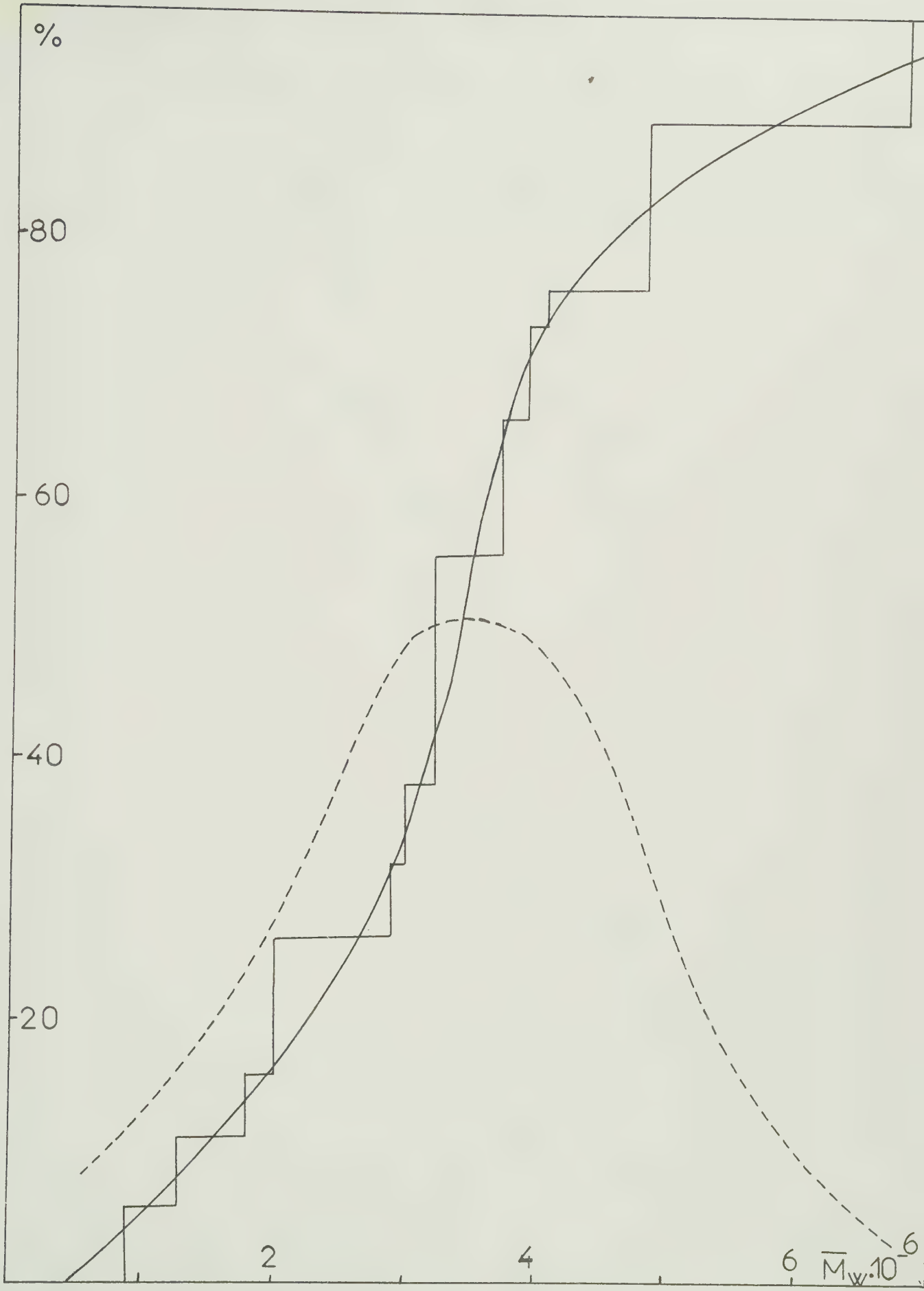


Figure G-17. Fractionnement du polyméthyl-6 indène par précipitation fractionnée. Courbes de fractionnement en $\overline{M}_w$. (photogoniodiffusimétrie)

——— : Courbe intégrale : % cumulé = $f(\overline{M}_w)$.

------ : Courbe différentielle : dérivée de la précédente

Figure G-18. Fractionnement du polyméthyl-6 indène par précipitation fractionnée : Valeurs de $[\eta]$ et $\overline{M}_w$ pour les différentes fractions.

● $[\eta]$ en 100 $cm^3.g^{-1}$

▲ $\overline{M}_w$ (chromatographie)

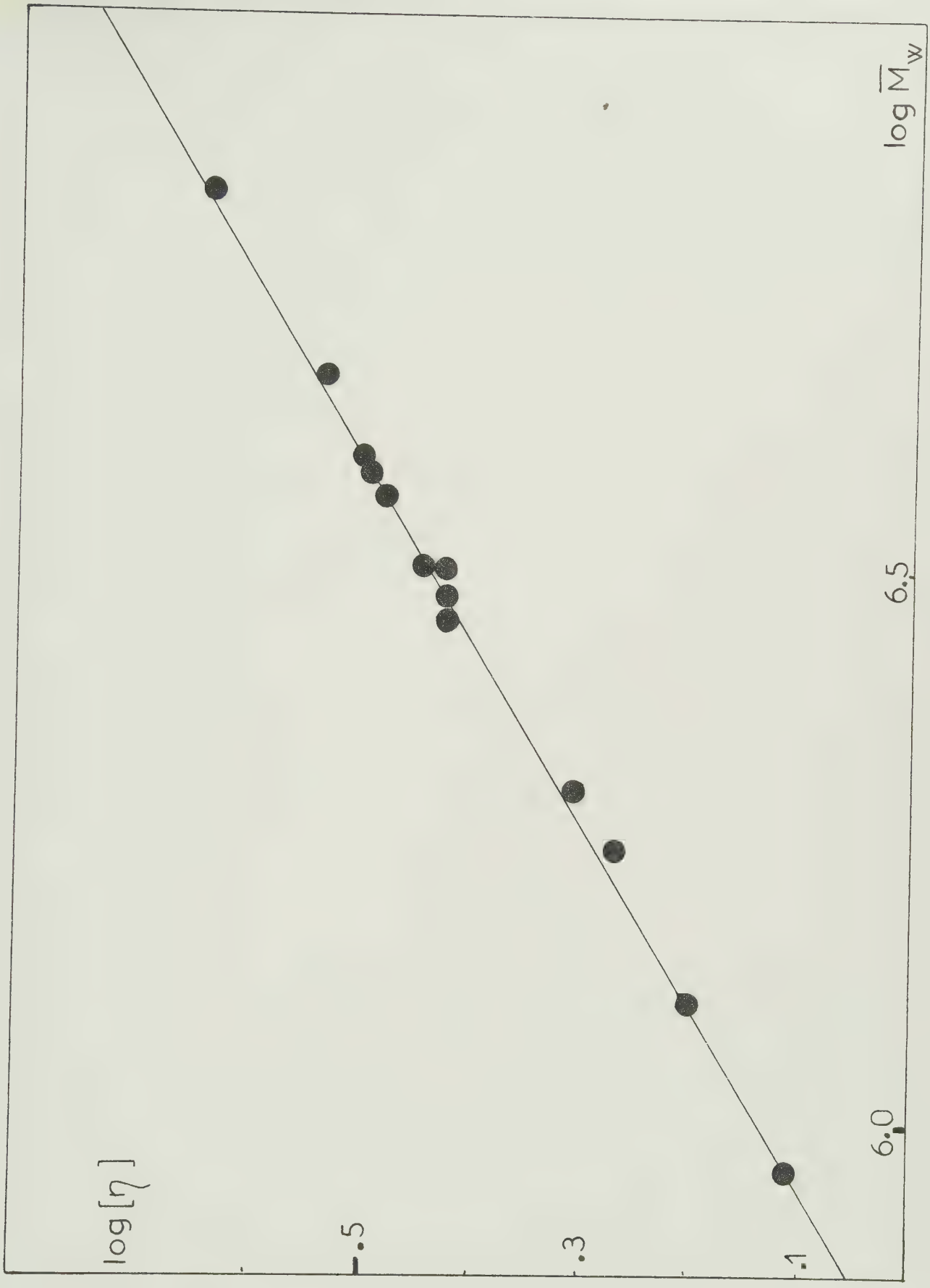


Figure G-19. Loi de Mark-Houwink ($[\eta] = K.\overline{M}_w^{\alpha}$) pour le polyméthyl-6 indène. $[\eta]$ en 100 $cm^3.g^{-1}$; $\overline{M}_w$ mesurée par photogoniodiffusimétrie.

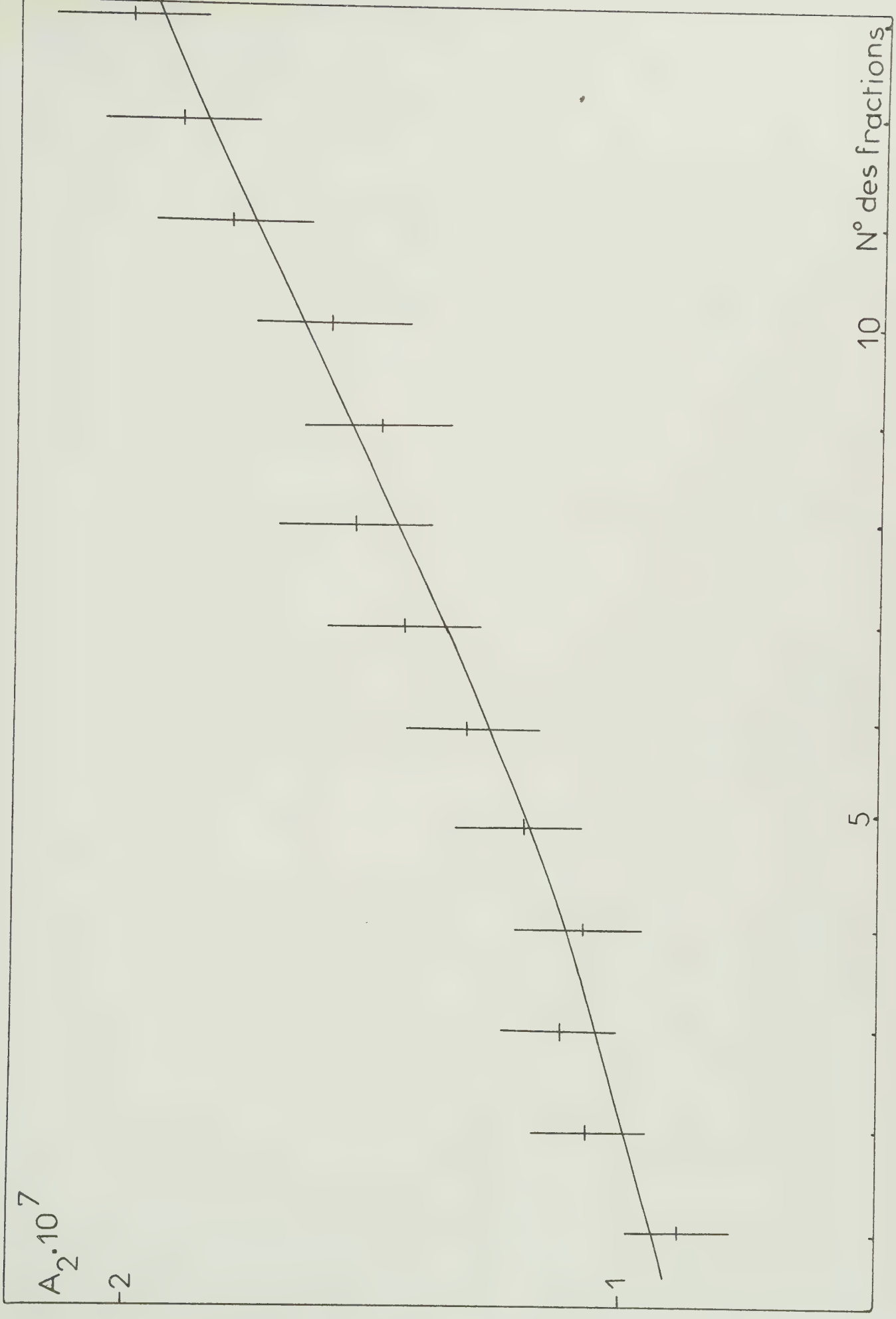


Figure G-20. Valeurs du second coefficient de Viriel A_2 (mole.l.g^{-2}) mesuré par photogoniodiffusimétrie pour les 13 fractions de polyméthyl-6

Tableau G-17.

Fraction	Z	$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$ (dissymétrie)				$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$ (Zimm)
		Sphères	Bâtonnets	pelotes monodispersées	pelotes polydispersées	
Me 6-1	3,05	3,93	-	5,61	6,55	7
Me 6-13	2,28	0,69	1,1	0,808	0,875	0,9

Pour le polyméthyl-6 indène, c'est donc le "modèle pelotes polydispersées" qui convient nettement mieux que tous les autres.

G-II.1.e - Etude des différentes fractions par G.P.C.

Nous avons tracé les chromatogrammes pour toutes les fractions ; mais pour le polyméthyl-6 indène, les masses molaires sont trop élevées pour obtenir une bonne résolution avec les colonnes dont nous disposons. Nous avons pû néanmoins calculer les valeurs de $\bar{M}_n$ et $\bar{M}_w$ données par le tableau G-18.

Tableau G-18.

fraction n°	$\bar{M}_n \cdot 10^{-6}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$
1	4,6	13,2
2	2,1	7,7
3	1,65	4,4
4	1,25	4,2
5	0,8	3,6
6	0,7	3,25
7	1,0	3,0
8	1,0	2,7
9	0,95	2,7
10	0,6	1,2
11	0,4	0,7
12	0,2	0,3
13	0,2	0,3

G-II.2. Fractionnement par G.P.C. préparative

Nous avons effectué un fractionnement du polyméthyl-6 indène par chromatographie préparative sur gel perméable, la séparation étant certainement meilleure que par précipitation fractionnée. Cependant la difficulté dûe à la présence de fractions de très fortes masses molaires dans ce polymère s'est trouvé encore accentuée et nous ne pouvions sur ces fractions de masses molaires très élevées faire d'autres mesures que la diffusion de la lumière. En aucun cas, nous ne pouvions, comme pour le polydiméthyl-4,7 indène comparer l'efficacité de ce fractionnement avec la précipitation fractionnée, étant dans l'impossibilité de déterminer les indices de polydispersité sur les nouvelles fractions.

G-II.3. Efficacité du fractionnement par précipitation - Polydispersité des fractions

Nous donnons dans le tableau G-19 les valeurs de I qui proviennent des mesures de diffusion de lumière et d'osmométrie, car les colonnes du G.P.C. analytique ne séparaient pas correctement les produits de masses molaires les plus élevées.

Tableau G-19.

action n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
I	3,5	3,2	3,33	3,25	3,25	2,8	2,8	2,7	2,9	2,35	2,25	1,85	1,8

Les indices I donnés ici sont surtout donnés à titre indicatif par suite de la très grande incertitude sur $\overline{M}_n$ (difficulté de mesures de $\overline{M}_n$ de l'ordre du million par osmométrie).

On peut remarquer par ailleurs qu'à partir de la fraction n°10, on trouve des valeurs de I bien plus faibles. Or la fraction n°10

correspond justement à la limite de la zone où les mesures en osmométrie ont leur pleine valeur : les premiers $\bar{M}_n$ donnés ne sont certainement pas assez forts.

Pour le polymère non fractionné, on avait $\bar{M}_w = 6{,}0.10^6$ et $\bar{M}_n = 1{,}2.10^6$ soit I = 5.

Le fractionnement par précipitation a donc ramené l'indice de polydispersité de 5 aux environs de 2,5.

G-II.4. Autres mesures physiques

G-II.4.a - Spectroscopie infra rouge

Les spectres I.R. des 13 fractions du polyméthyl-6 indène sont identiques. Nous ne reporterons ici que deux des spectres, l'un pour une fraction de masse molaire élevée, l'autre pour une fraction de faible masse molaire. (fig. G-21 et G-22)

G-II.4.b - Zones de fusion

Toutes les fractions fondent entre 263 et 265°C ce qui montre une grande analogie des produits qui constituent ces fractions et confirme à nouveau la conclusion d'absence de branchements.

G-II.4.c - Analyse thermique différentielle

On observe, sur le thermogramme (fig. G-23) :
- un pic de fusion endothermique. Cette température de fusion est en accord avec celle trouvée précédemment au microscope à platine chauffante.
- un second pic endothermique, plus important, attribué à la dipolymérisation, suivie de la vaporisation du monomère ; ceci étant confirmé par une étude en chromatographie en phase gazeuse.

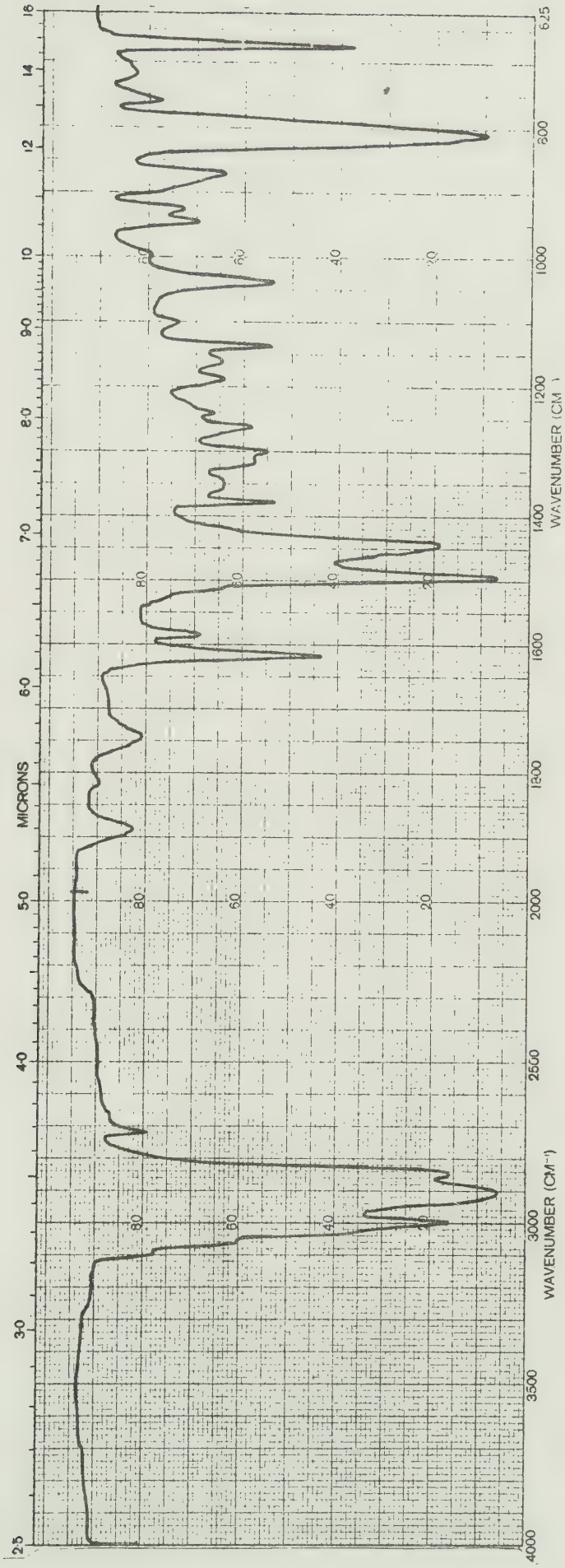


Figure G-21. Spectre IR de la fraction Me 6-1 (en film).

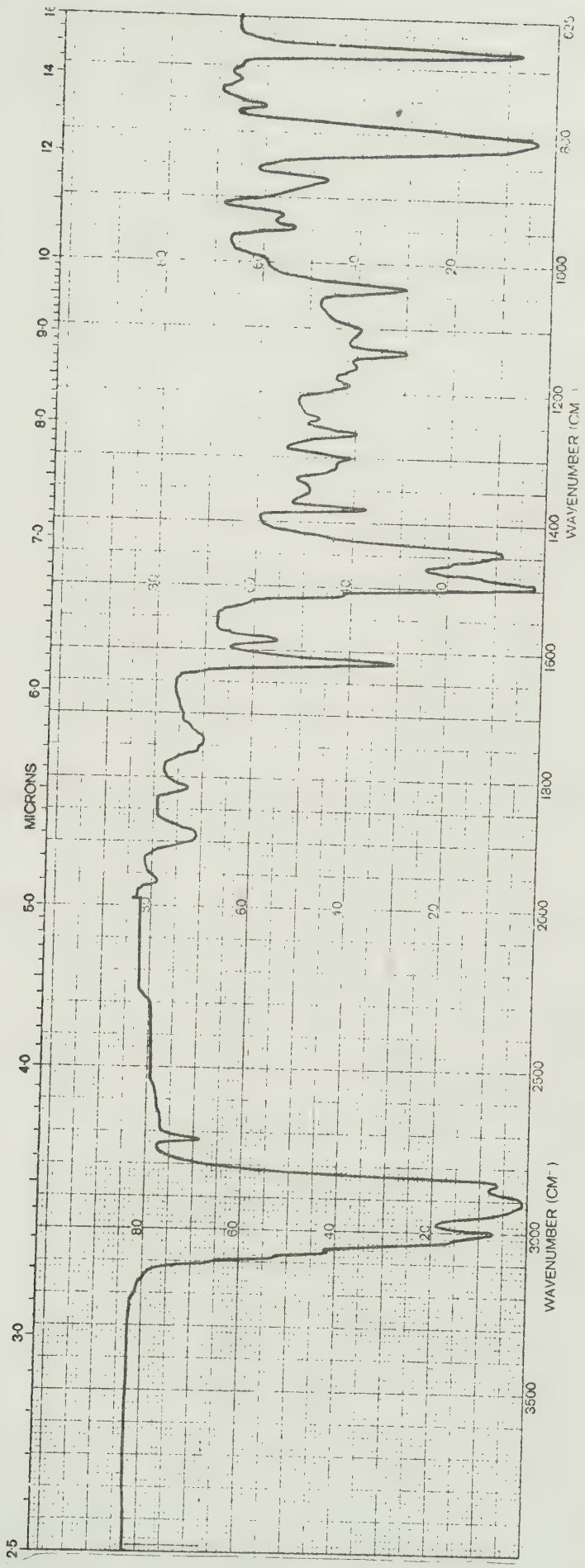
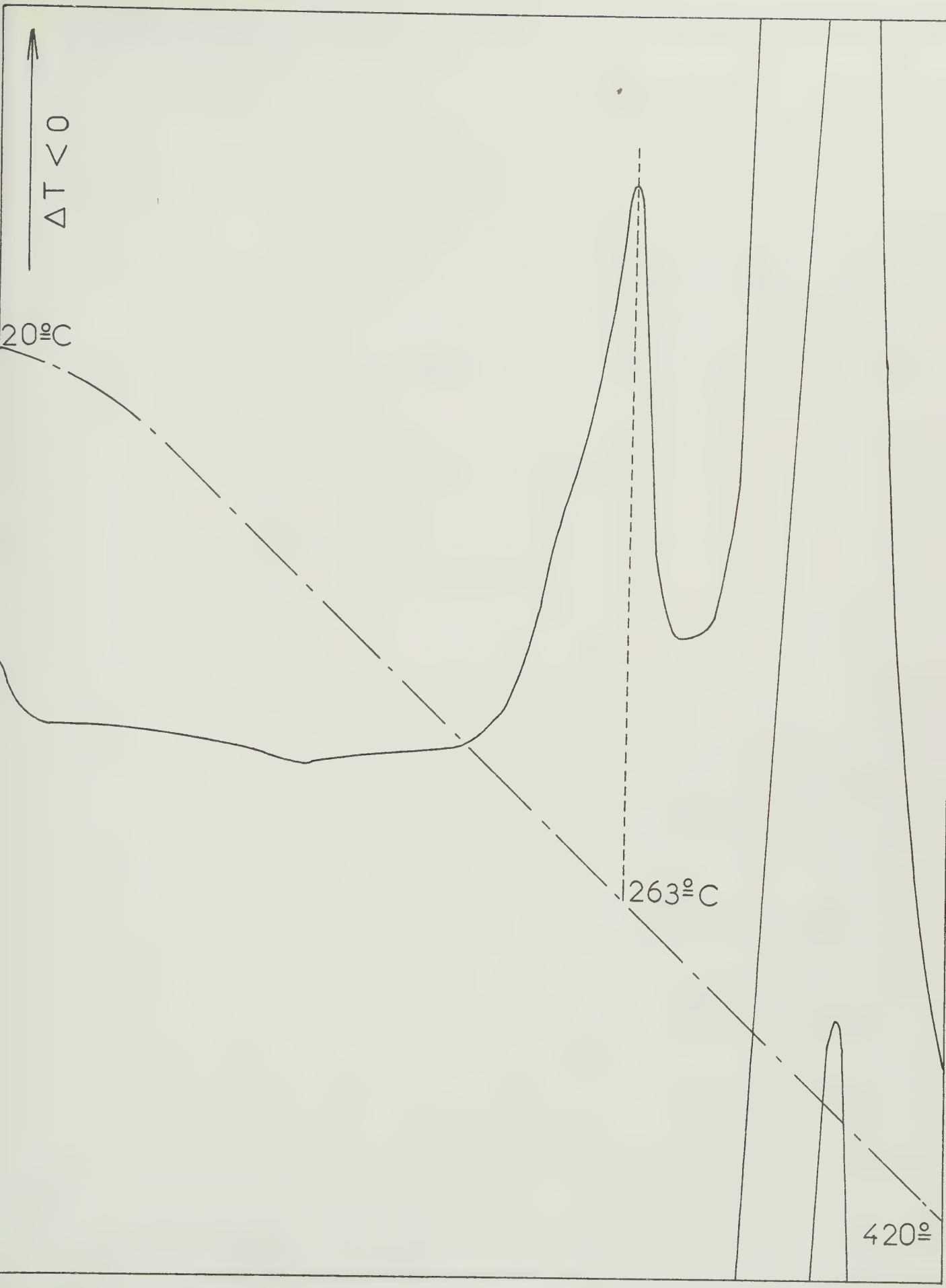


Figure G-22. Spectre IR de la fraction Me 6-13 (en film).



igure G-23. Thermogramme du polyméthyl-6 indène, de 20°C à 420°C (v = 2°C/mn).

——— : $\Delta_T = f(T)$.

— - — : Courbe de montée en température.

G-III. ETUDE DE POLYBENZOFURANNES

Nous avons travaillé sur plusieurs polybenzofurannes, préparés à différentes températures (-75°C, -55°C, -35°C, 0°C, +20°C), les autres paramètres influant sur la polymérisation étant maintenus constants : solvant = CH_2Cl_2, A = $TiCl_4$, $[A] = 2.10^{-2}$ M, $[M] = 0,43$ M. Nous utiliserons par la suite, pour désigner ces différents échantillons, la nomenclature suivante :

BF1 : polybenzofuranne préparé à 20°C
BF2 : polybenzofuranne préparé à 0°C
BF3 : polybenzofuranne préparé à -35°C
BF4 : polybenzofuranne préparé à -55°C
BF5 : polybenzofuranne préparé à -75°C

G-III.1. Caractéristiques des polymères fractionnés

Avant d'en effectuer les fractionnements, nous avons caractérisé les polymères BF par leur viscosité intrinsèque dans le benzène à 25°C, leur $\bar{M}_n$ mesurée par osmométrie et leur $\bar{M}_w$ mesurée par photogoniodiffusimétrie. Nous avons obtenu les résultats portés dans le tableau G-III.1.

Tableau G-III.1. Grandeurs caractéristiques des polybenzofurannes fractionnés.

polymère	$[\eta]_{100}$ $cm^3.g^{-1}$ (C_6H_6 à 25°C)	$\bar{M}_n.10^{-3}$ (OSMO)	$\bar{M}_w.10^{-3}$ (DL)
BF1	0,30	70	220
BF2	0,65	350	780
BF3	0,95	385	1070
BF4	1,08	420	1200
BF5	1,65	550	1700

G-III.2. Fractionnement

Nous n'avons utilisé pour fractionner ces polymères que la GPC préparative : nous avons obtenu pour chacun d'eux 14 à 16 fractions recueillies en solution dans le benzène à la sortie du chromatographe. Ces solutions conviennent pour effectuer des mesures de viscosimétrie, photogoniodiffusimétrie, GPC analytique ; cependant, pour plus de commodité, nous les avons concentrées par évaporation, avant de déterminer leurs concentrations au moyen d'extraits secs.

G-III.3. Etude des fractions

Nous donnons dans les tableaux G-III.2. à G-III.6. les caractéristiques des différentes fractions de chacun des polymères étudiés : % en masse, % cumulé, $[\eta]$, $\overline{M}_w$ et $\overline{\rho}$ (diffusion de lumière), $\overline{M}_n$ et $\overline{M}_w$ (GPC).

Nous emploierons, pour désigner les fractions, la nomenclature suivante : le 1er chiffre désigne le numéro du polymère (1 à 5, comme défini précédemment) ; les deux chiffres suivants désignent le numéro d'ordre de la fraction, le numéro 1 étant attribué à la fraction de masse molaire la plus élevée.

Exemple : 208 = échantillon BF2 (préparé à 0°C), fraction n°8.

$S = CH_2Cl_2$; $A = TiCl_4$; $[A] = 2.10^{-2}$; $[M] = 0,43$;
$\theta = +20°C$.

fraction n°	masse %	% cumulé	$[\eta]$ $100cm^3.g^{-1}$	$\bar{M}_w.10^{-3}$ (DL)	$\bar{P}$ (Å) (DL)	$\bar{M}_n.10^{-3}$ (GPC)	$\bar{M}_w.10^{-3}$ (GPC)
101	0,32	97,22	0,58	317	251	210	310
102	1,93	96,90	0,48	240	245	151	230
103	3,97	94,97	0,43	200	234	135	192
104	6,97	91,00	0,37	166	229	117	163
105	9,97	84,03	0,37	155	224	100	145
106	12,86	74,06	0,34	141	224	91	132
107	13,08	61,20	0,32	118	214	67	109
108	12,38	48,12	0,29	107	200	63	104
109	11,04	35,80	0,28	93	191	60	90
110	9,11	24,76	0,26	89	191	54	81
111	6,97	15,65	$0,24_5$	73	178	43	65
112	4,61	8,68	0,20	60	158	33	58
113	3,00	4,07	0,18	47	129	28	51
114	1,07	1,07	$0,15_5$	37	105	22	44

Tableau G-III.3. Fractionnement du polybenzofuranne BF2
$S = CH_2Cl_2$; $A = TiCl_4$; $[A] = 2.10^{-2}$; $[M] = 0,43$ M ;
$\theta = 0°C$.

fraction n°	masse %	% cumulé	$[\eta]$ $100cm^3.g^{-1}$	$\bar{M}_w.10^{-3}$ (DL)	$\bar{P}$ (Å) (DL)	$\bar{M}_n.10^{-3}$ (GPC)	$\bar{M}_w.10^{-3}$ (GPC)
201	0,61	93,45	1,52	1740	417	1200	1500
202	1,39	92,84	1,26	1290	407	990	1150
203	2,73	91,45	1,10	1020	398	780	970
204	4,54	88,72	0,89	741	380	605	732
205	6,97	84,18	0,83	677	363	510	665
206	10,42	77,21	0,74	589	363	450	580
207	13,45	66,79	$0,72_5$	525	347	382	514
208	12,12	53,34	0,66	457	331	336	451
209	10,61	41,22	$0,57_5$	389	316	280	382
210	8,91	30,61	0,54	324	295	223	314
211	7,58	21,7	$0,48_5$	295	275	202	287
212	5,76	14,12	0,44	251	269	153	234
213	4,12	8,36	$0,42_5$	224	251	148	215
214	2,73	4,24	0,38	200	245	136	189
215	1,21	1,51	0,32	155	209	98	151
216	0,3	0,3	x	112	178	85	120

Tableau G-III.4. Fractionnement du polybenzofuranne BF3

$S = CH_2Cl_2$; $A = TiCl_4$; $[A] = 2.10^{-2}$; $[M] = 0,43$ M ; $\theta = -35°C$.

fraction n°	masse %	% cumulé	$[\eta]$ $100cm^3.g^{-1}$	$\bar{M}_w.10^{-3}$ (DL)	$\bar{\rho}$ (Å) (DL)	$\bar{M}_n.10^{-3}$ (GPC)	$\bar{M}_w.10^{-3}$ (GPC)
301	1,15	95,99	2,46	2000	537	1260	1600
302	3,08	94,84	2,04	1480	513	1010	1260
303	5,38	91,76	1,70	1150	513	805	1020
304	7,69	86,38	1,50	930	479	784	960
305	9,77	78,69	1,26	725	457	595	711
306	11,92	68,92	1,07	560	437	410	548
307	11,54	57,0	0,85	407	363	289	395
308	10,08	45,46	$0,79_5$	347	339	235	336
309	8,54	35,38	0,76	340	331	231	328
310	6,92	26,84	$0,72_5$	302	331	205	293
311	6,00	19,92	0,63	263	302	162	252
312	4,62	13,92	0,60	230	282	151	221
313	3,46	9,30	0,55	204	263	143	194
314	2,54	5,84	0,51	178	251	122	170
315	1,92	3,30	0,46	151	229	96	145
316	1,38	1,38	0,39	123	200	88	120

Tableau G-III.5. Fractionnement du polybenzofuranne BF4

$S = CH_2Cl_2$; $A = TiCl_4$; $[A] = 2.10^{-2}$; $[M] = 0,43$ M ; $\theta = -55°C$.

fraction n°	masse %	% cumulé	$[\eta]$ $100cm^3.g^{-1}$	$\bar{M}_w.10^{-3}$ (DL)	$\bar{\rho}$ (Å) (DL)	$\bar{M}_n.10^{-3}$ (GPC)	$\bar{M}_w.10^{-3}$ (GPC)
401	0,71	95,99	2,45	2500	841	1660	2000
402	2,06	95,28	1,91	1820	794	1230	1500
403	4,19	93,22	1,70	1450	759	1015	1230
404	6,77	89,03	1,38	1200	708	965	1110
405	9,69	82,26	1,10	850	631	604	790
406	11,61	72,58	0,91	660	550	483	620
407	12,10	60,97	$0,79_5$	537	501	398	530
408	11,29	48,91	$0,64_5$	417	447	302	412
409	9,87	37,62	0,56	339	398	230	325
410	8,06	27,75	0,48	282	363	194	271
411	5,81	19,69	0,45	251	355	157	242
412	4,52	13,88	0,39	214	316	148	202
413	3,48	9,36	0,38	200	316	141	193
414	2,65	5,88	0,33	174	282	115	165
415	1,94	3,23	0,30	145	275	92	139

Tableau G-III.6. Fractionnement du polybenzofuranne BF5
$S = CH_2Cl_2$; $A = TiCl_4$; $[A] = 2.10^{-2}$; $[M] = 0,43$ M ;
$\theta = -75°C$.

fraction n°	masse %	% cumulé	$[\eta]$ $100cm^3.g^{-1}$	$M_w.10^{-3}$ (DL)	ρ (Å) (DL)	$M_n.10^{-3}$ (GPC)	$M_w.10^{-3}$ (GPC)
501	1,71	97,02	6,15	2820	1122	1640	2050
502	3,68	95,31	4,80	2240	1047	1520	1860
503	5,81	91,63	3,55	1580	955	1115	1380
504	7,52	85,82	3,02	1260	891	985	1150
505	8,55	78,30	2,57	1070	776	824	1000
506	9,57	69,75	2,04	813	708	612	801
507	10,60	60,18	1,82	660	603	473	642
508	10,94	49,58	1,62	575	589	414	553
509	10,51	38,64	1,45	500	562	365	485
510	8,21	28,13	1,18	415	490	300	410
511	6,58	19,92	1,05	355	468	244	349
512	5,04	13,34	0,91	310	427	206	302
513	3,68	8,30	0,87	282	398	193	270
514	2,74	4,62	0,74	245	380	154	241
515	1,88	1,88	0,63	195	339	132	188

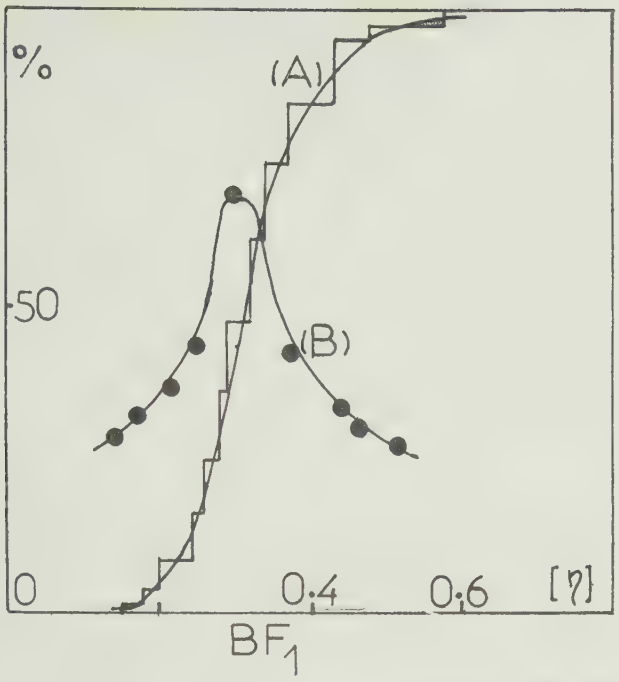
G-III.4. Courbes de fractionnement

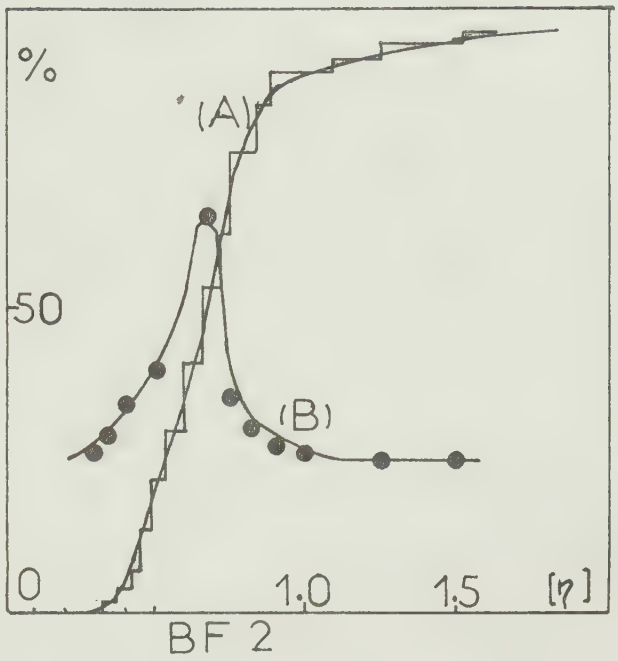
A l'aide des valeurs contenues dans les cinq tableaux précédents, nous avons tracé pour les polybenzofurannes les courbes de fractionnement intégrales et différentielles par rapport à $[\eta]$ et $\bar{M}_w$.

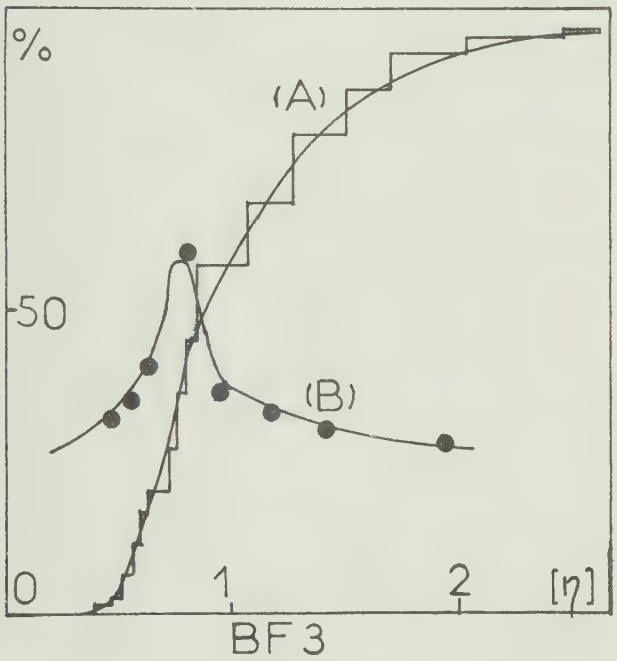
Courbe intégrale : % cumulé en ordonnées et $[\eta]$ ou $\bar{M}_w$ en abscisses.

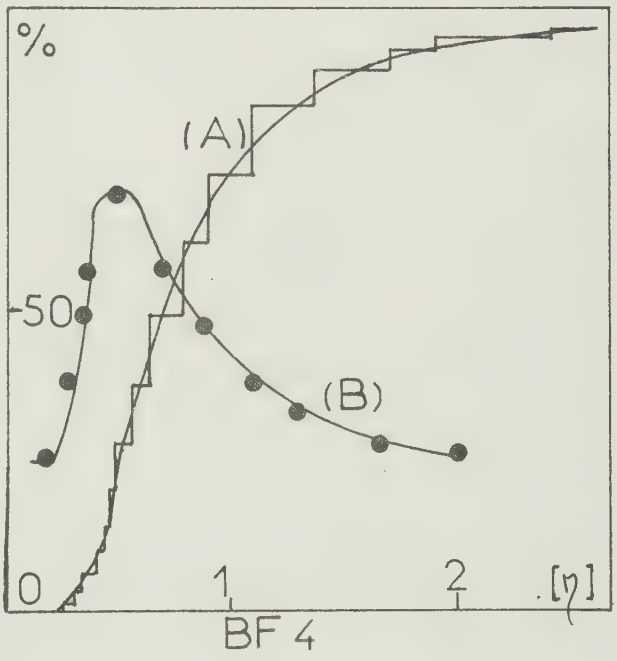
Courbe différentielle : courbe dérivée de la précédente.

Nous avons ainsi obtenu les figures G-24 et G-25.









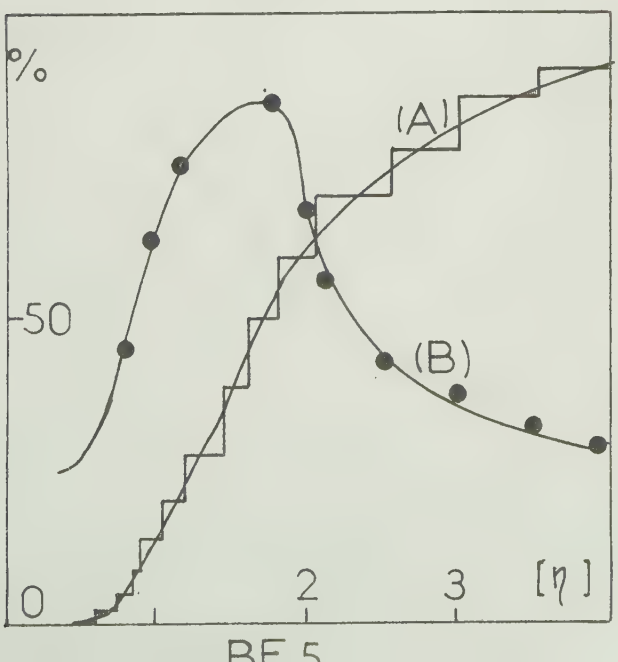
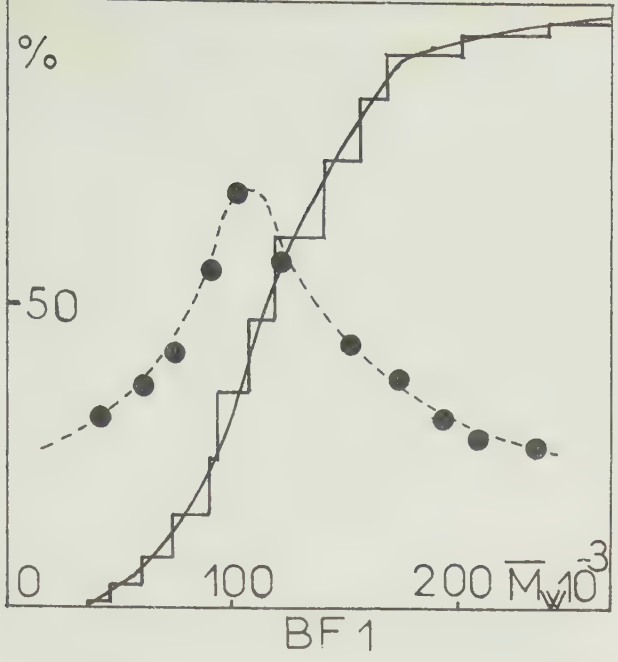
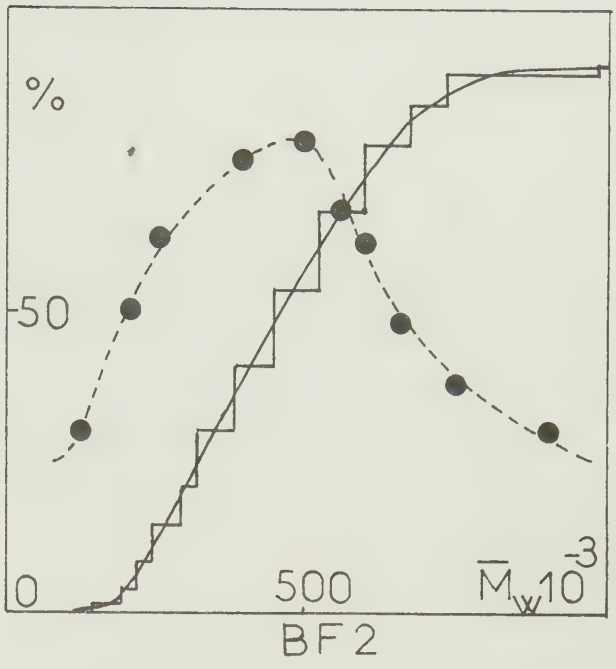
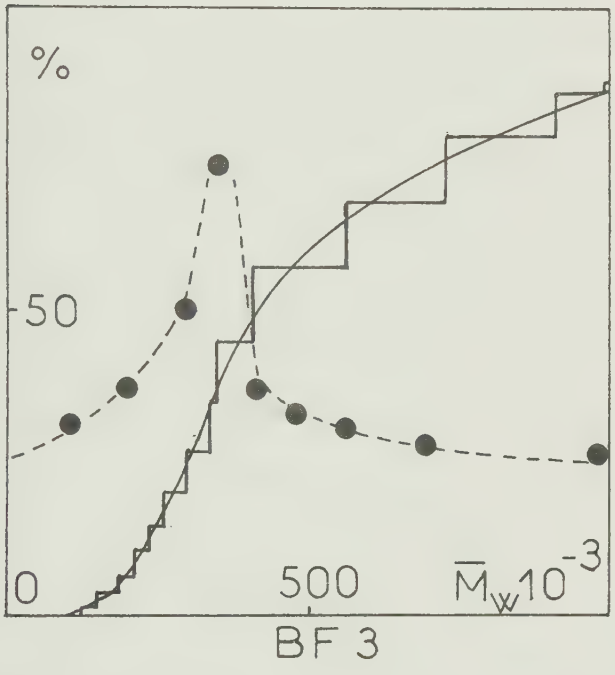


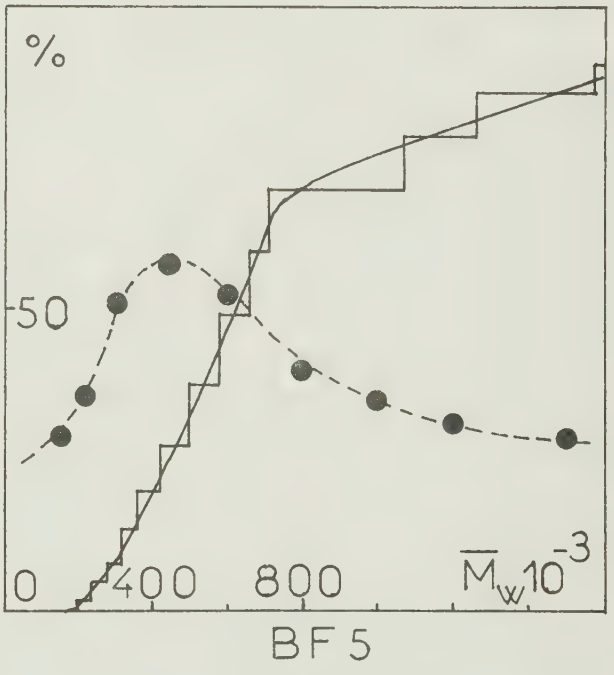
Figure G-24. Courbes de fractionnement de polybenzofurannes préparés par amorçage cationique : S = CH_2Cl_2 ; A = $TiCl_4$; $[A] = 2.10^{-2}$; θ variable de +20 à -75°C.

(A) Courbes intégrales : % cumulé = f($[\eta]$) ($[\eta]$) en 100 $cm^3.g^{-1}$.
(B) Courbes différentielles (dérivées des courbes A).









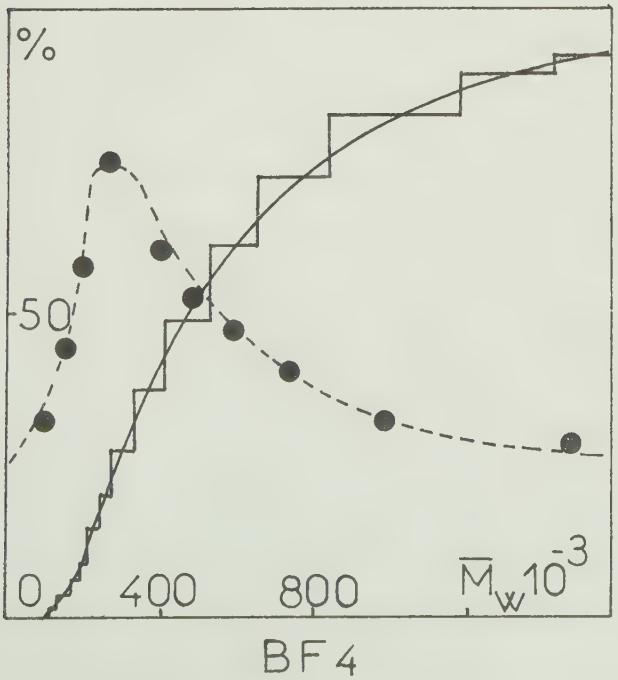


Figure G-25. Courbes de fractionnement (GPC préparative) de polybenzofurannes préparés par amorçage cationique : S = CH_2Cl_2 ; A = $TiCl_4$; $[A] = 2.10^{-2}$ M ; θ = +20 à -75°C.

——— : Courbes intégrales : % cumulé = $f(\overline{M}_w)$.

------ : Courbes différentielles dérivées des courbes intégrales.

Les courbes différentielles présentent toutes l'aspect "en cloche" habituel, qui montre qu'il n'y a pas d'importante hétérogénéité de structure dans l'échantillon fractionné.

Si nous portons $\overline{M}_n$ en abscisses à la place de $\overline{M}_w$, il y aura seulement un changement de l'échelle des abscisses.

G-III.5. Lois de viscosités

Pour les 5 échantillons, nous avons établi les lois de viscosité (lois de Mark-Houwink). $[\eta] = K\,M^{\alpha}$.

Nous avons d'abord obtenu la loi $[\eta] = K(\overline{M}_w)^{\alpha}$, $\overline{M}_w$ étant mesuré par photogoniodiffusimétrie.

Nous avons obtenu, en portant en ordonnées log $[\eta]$ et en abscisses log $\overline{M}_w$ (fig. G-26).

polymère BF1 : $[\eta] = 2{,}53.10^{-4}\ (\overline{M}_w)^{0,61}$

polymère BF2 : $[\eta] = 2{,}24.10^{-4}\ (\overline{M}_w)^{0,63}$

polymère BF3 : $[\eta] = 1{,}95.10^{-4}\ (\overline{M}_w)^{0,65}$

polymère BF4 : $[\eta] = 4.10^{-5}\ (\overline{M}_w)^{0,75}$

polymère BF5 : $[\eta] = 2.10^{-5}\ (\overline{M}_w)^{0,85}$

Ces lois ont été utilisées ensuite pour calculer les masses molaires d'après les mesures en GPC analytique (étalonnage $[\eta].M = f(V_e)$) (tableaux G-III.1. à G-III.5.).

On peut, de plus, obtenir des relations de Mark-Houwink en fonction de $\overline{M}_n$ au lieu de $\overline{M}_w$ (car les fractions ne sont pas absolument monodispersées). On obtient ainsi (fig. G-27) :

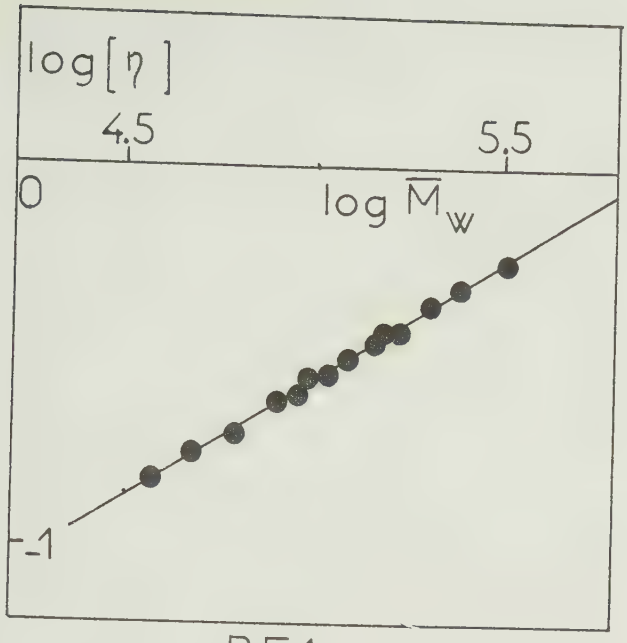
polymère BF1 : $[\eta] = 6.10^{-4}\ (\overline{M}_n)^{0,56}$

polymère BF2 : $[\eta] = 2{,}2.10^{-4}\ (\overline{M}_n)^{0,63}$

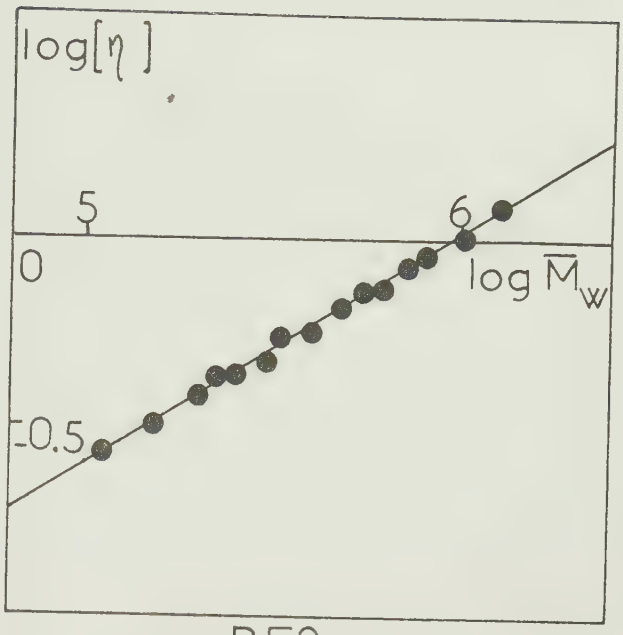
polymère BF3 : $[\eta] = 2{,}2.10^{-4}\ (\overline{M}_n)^{0,66}$

polymère BF4 : $[\eta] = 6{,}9.10^{-5}\ (\overline{M}_n)^{0,73}$

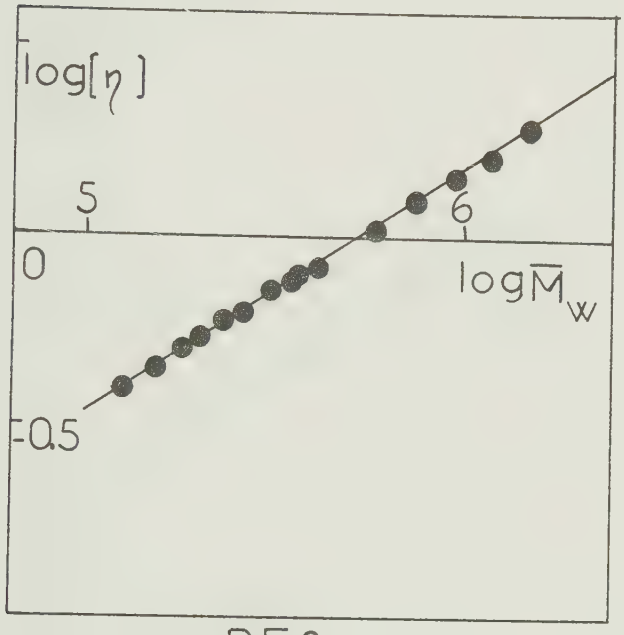
polymère BF5 : $[\eta] = 4{,}6.10^{-5}\ (\overline{M}_n)^{0,81}$



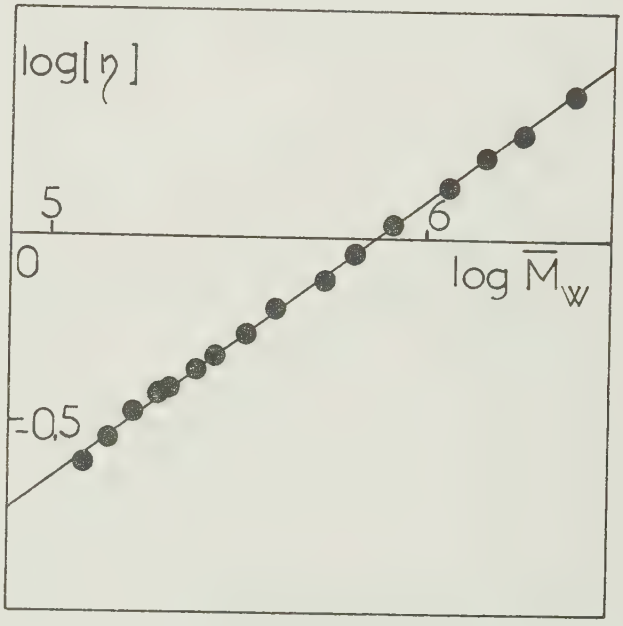
BF 1



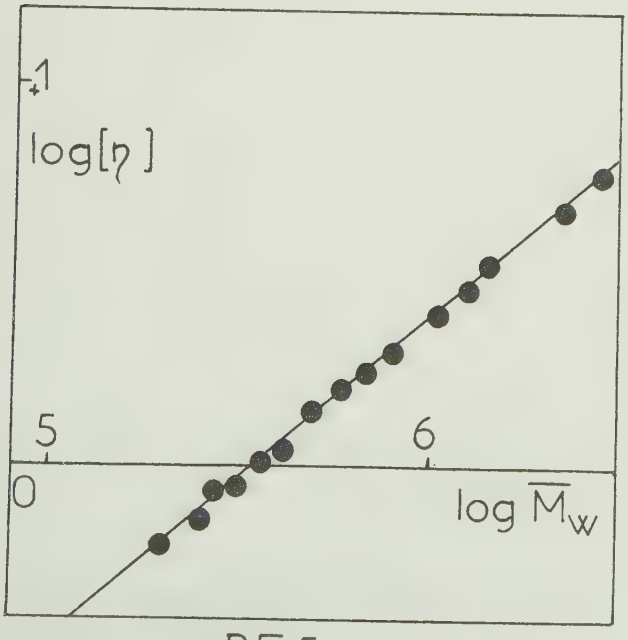
BF 2



BF 3

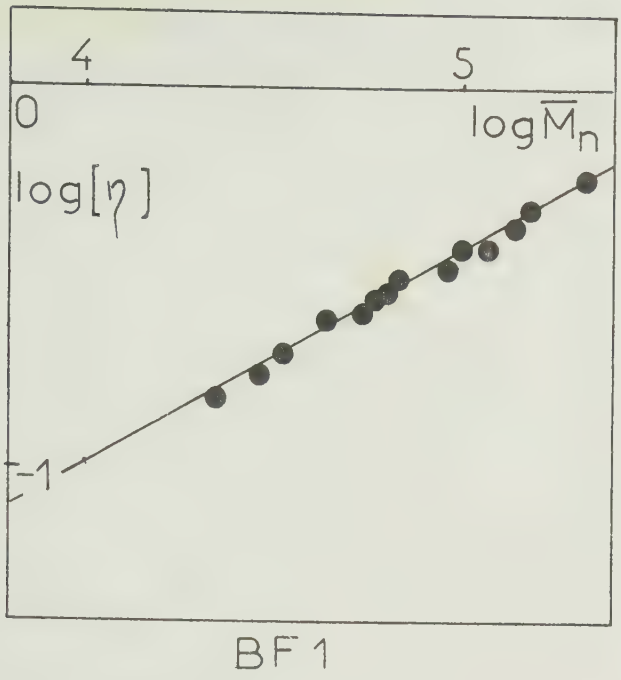


BF 4

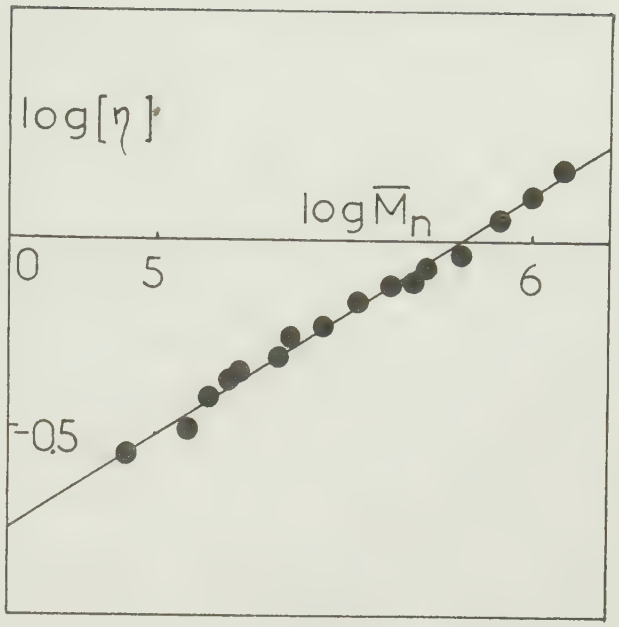


BF 5

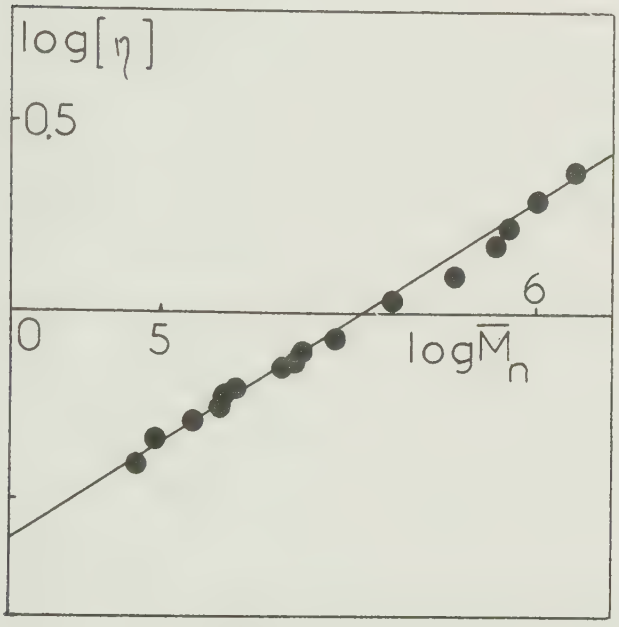
Figure G-26. Lois de Mark-Houwink pour des polybenzofurannes préparés par amorçage cationique : S = CH_2Cl_2 ; A = $TiCl_4$; [A] = 2.10^{-2} ; θ = +20 à -75°C.
- $[\eta]$ en 100 $cm^3.g^{-1}$ (benzène à 25°C).
- $\overline{M}_w$ mesurée par photogoniodiffusimétrie.



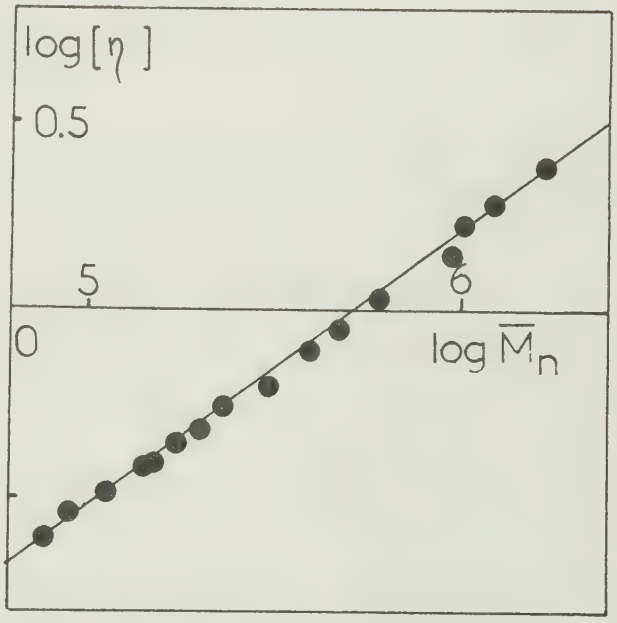
BF 1



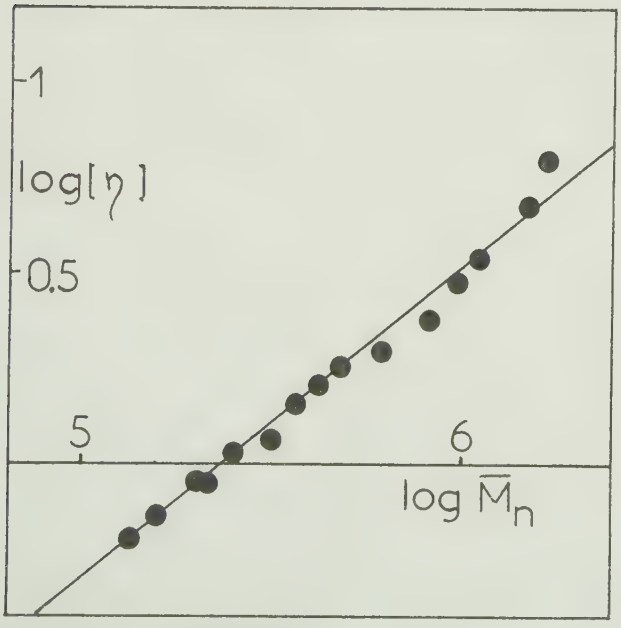
BF 2



BF 3



BF 4



BF 5

Figure G-27. Lois de Mark-Houwink pour des polybenzofurannes préparés par amorçage cationique ; S = CH_2Cl_2 ; A = $TiCl_4$, [A] = 2.10^{-2} ; θ = +20 à -75°C.

$[\eta]$ en 100 $cm^3.g^{-1}$ (benzène à 25°C).

$\overline{M}_n$ mesurée par GPC analytique.

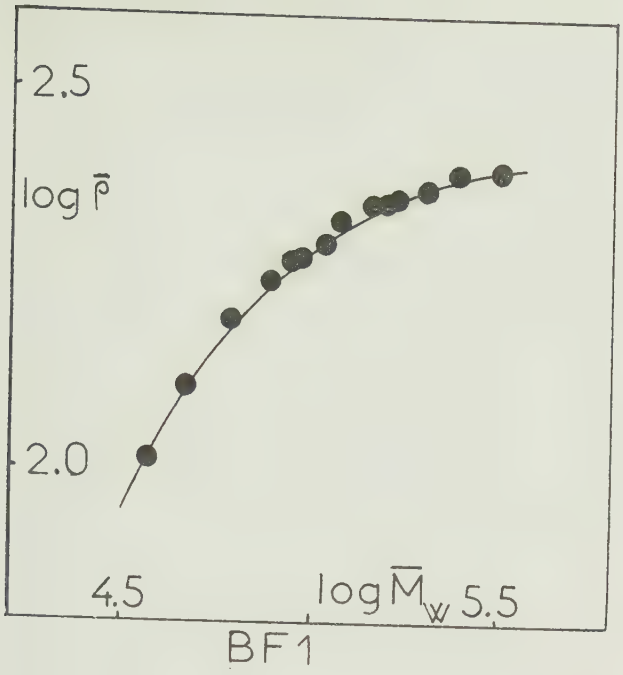
L'examen de ces lois de viscosité nous amène à la remarque suivante :

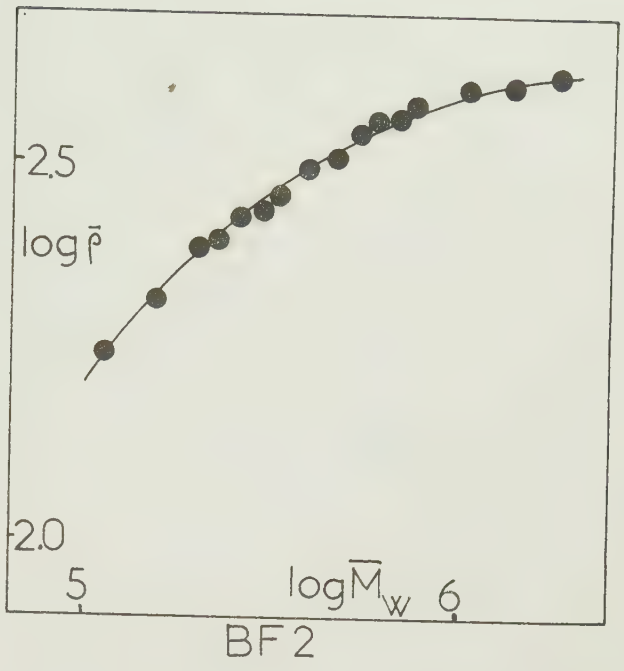
Les échantillons BF1, BF2, BF3 sont relativement proches les uns des autres au point de vue de leur affinité avec le benzène ; celui-ci semble être un meilleur solvant de BF4 et BF5. Or, les fractions de BF1 sont celles qui ont les masses molaires les plus basses : leur moins grande affinité pour le solvant doit donc être due à une différence de structure et plus précisément à la présence de branchements plus nombreux.

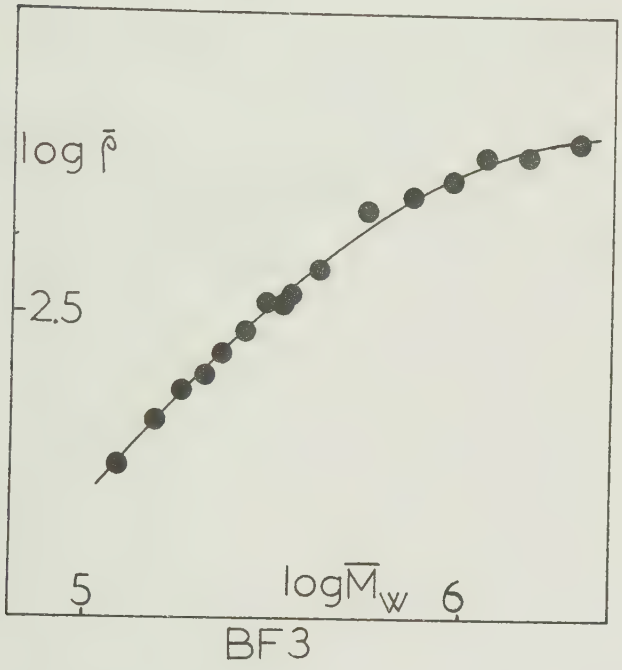
G-III.6. Etude des rayons de giration

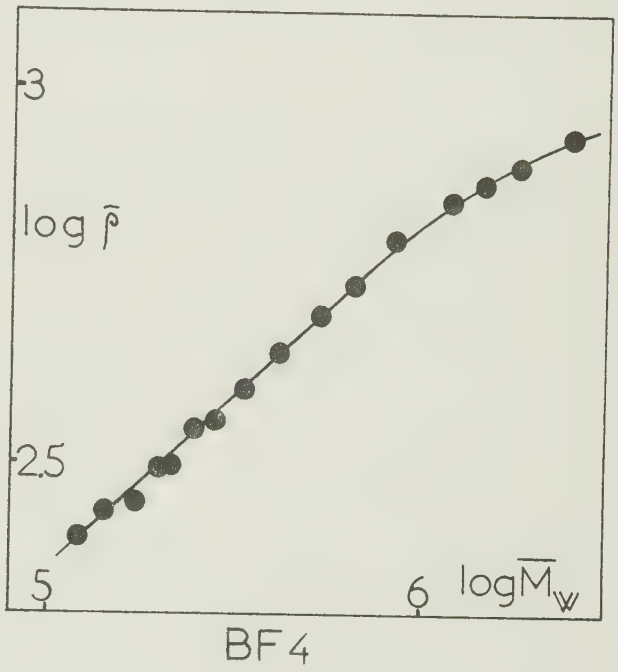
L'étude en photogoniodiffusimétrie a permis de mesurer les rayons de giration de chacune des fractions étudiées (cf. tableaux g-III.2. à G-III.6.).

Si on porte sur un graphique, pour chaque échantillon fractionné $\log \bar{\rho}$ en fonction de $\log \bar{M}_w$, on aura une représentation de l'importance relative des branchements dans les fractions obtenues. Si ces fractions sont de même linéarité, les points se placent sur une droite ; si au contraire, il y a une tendance au branchement quand la masse molaire augmente, ils se placent sur une courbe dont la concavité est tournée vers le bas. Nous constatons sur la figure G-28 que les tracés $\log \bar{\rho} = f(\log \bar{M}_w)$ tendent de plus en plus vers des droites quand on passe de BF1 à BF5, c'est-à-dire que les fractions sont de plus en plus homogènes quant à leurs branchements (ou leur linéarité). Ces résultats seront discutés plus en détail dans la partie "Discussion générale".









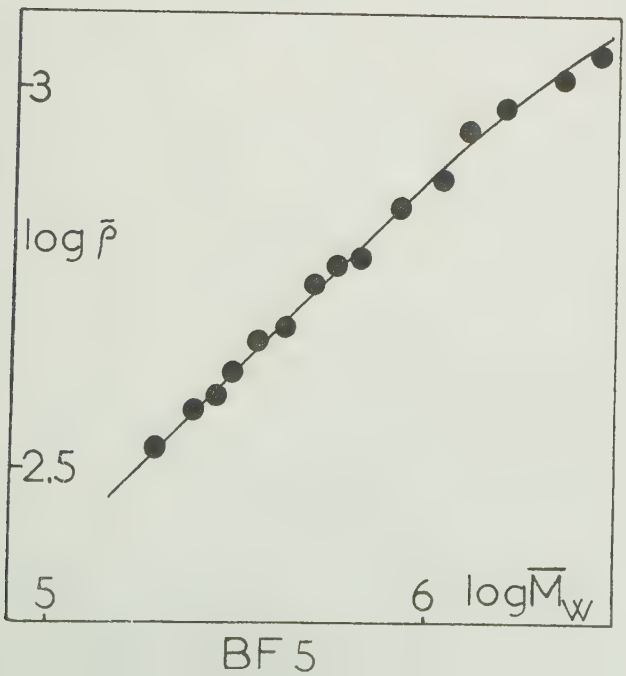


Figure G-28. Etude par photogoniodiffusimétrie de fractions de polybenzofurannes préparés par amorçage cationique : S = CH_2Cl_2 ; A = $TiCl_4$; $[A] = 2.10^{-2}$; θ = +20 à -75°C. Variation du rayon de giration ($\bar{\rho}$ Å) en fonction de $\bar{M}_w$.

G-III.7. Autres études physiques

G-III.7.a - Incrément d'indice

Pour effectuer les mesures de photogoniodiffusimétrie, nous avons été amené à mesurer l'incrément d'indice du polybenzofuranne dans le benzène à 25°C. Nous avons tracé

$$\frac{dn}{dc} = 0,115 \ (100 \ cm^3.g^{-1})$$

G-III.7.b - Analyse thermique différentielle

Sur aucun des échantillons étudiés n'apparaît un pic correspondant à une fusion cristalline. Par contre, tous présentent un point de transition au voisinage de 215°C, comme on peut le voir sur la figure G-29.

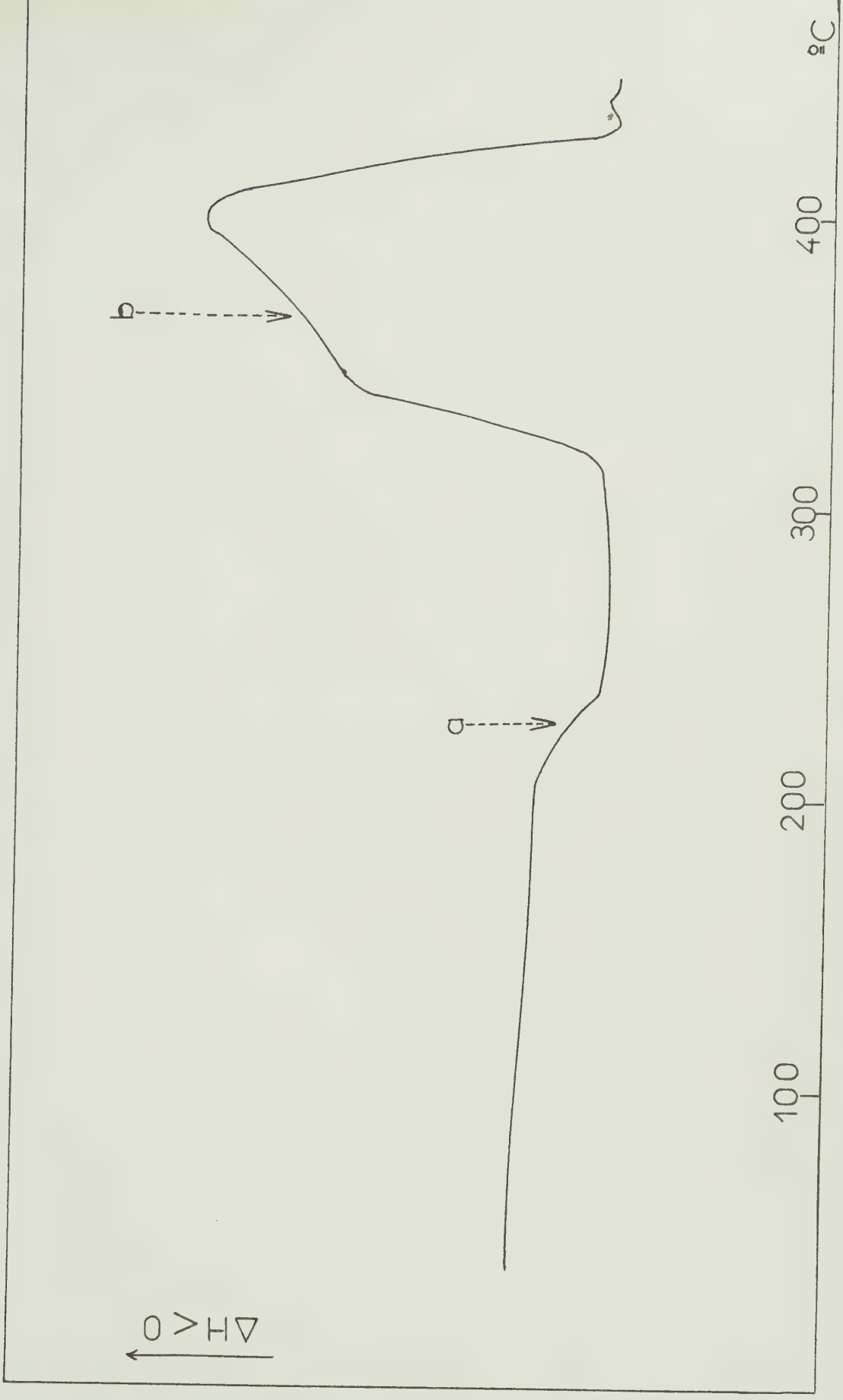


Figure G-29. Thermogramme d'un polybenzofuranne préparé par amorçage cationique.

a - transition
b - combustion

H - DISCUSSION GENERALE

H-I. EFFICACITE DES FRACTIONNEMENTS

Un fractionnement est d'autant plus efficace qu'il permet d'obtenir des fractions plus monodispersées.

Nous n'avons pas poussé les méthodes que nous avons employées au maximum de leur efficacité : pour les fractionnements par précipitation, nous aurions pu employer la méthode du "fractionnement en triangle" (47, 48) mais les temps nécessaires à l'obtention des équilibres solution-précipité étant déjà extrêmement longs, nous avons dû nous contenter d'une seule précipitation ; pour les fractionnements par GPC préparative, nous aurions pu opérer un recyclage de l'éluat vers les colonnes avant la collation des fractions, mais nous aurions trop fortement augmenté la dilution des fractions et la grande dispersité de certains échantillons bruts aurait amené un remélange des fractions de tête et des fractions de queue.

Nous avons donc comparé les deux méthodes après une seule opération d'après les résultats obtenus pour le polydiméthyl-4,7 indène :

Précipitation fractionnée : $I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$ varie de 1,35 à 2,9

GPC préparative : I varie de 1,2 à 1,65

(valeurs mesurées aussi pour le benzofuranne)

La GPC préparative permet donc d'obtenir plus aisément des fractions monodispersées.

On peut remarquer par ailleurs que cette dernière méthode permet d'obtenir exactement le nombre de fractions que l'on désire, alors que la quantité précipitée à chaque addition de non solvant est difficile à évaluer.

La précipitation fractionnée est donc intéressante quand on veut traiter en une seule opération une quantité importante de polymères (quelques dizaines de grammes) ; la GPC préparative est une méthode rapide et efficace pour fractionner des échantillons de polymère de 3 à

5 grammes ; il faut cependant, pour qu'elle soit efficace, disposer des colonnes garnies de gels ayant les porosités adéquates, ce qui représente rapidement un investissement considérable.

H-II. IMPORTANCE DES BRANCHEMENTS DANS LES POLYMERES ETUDIES

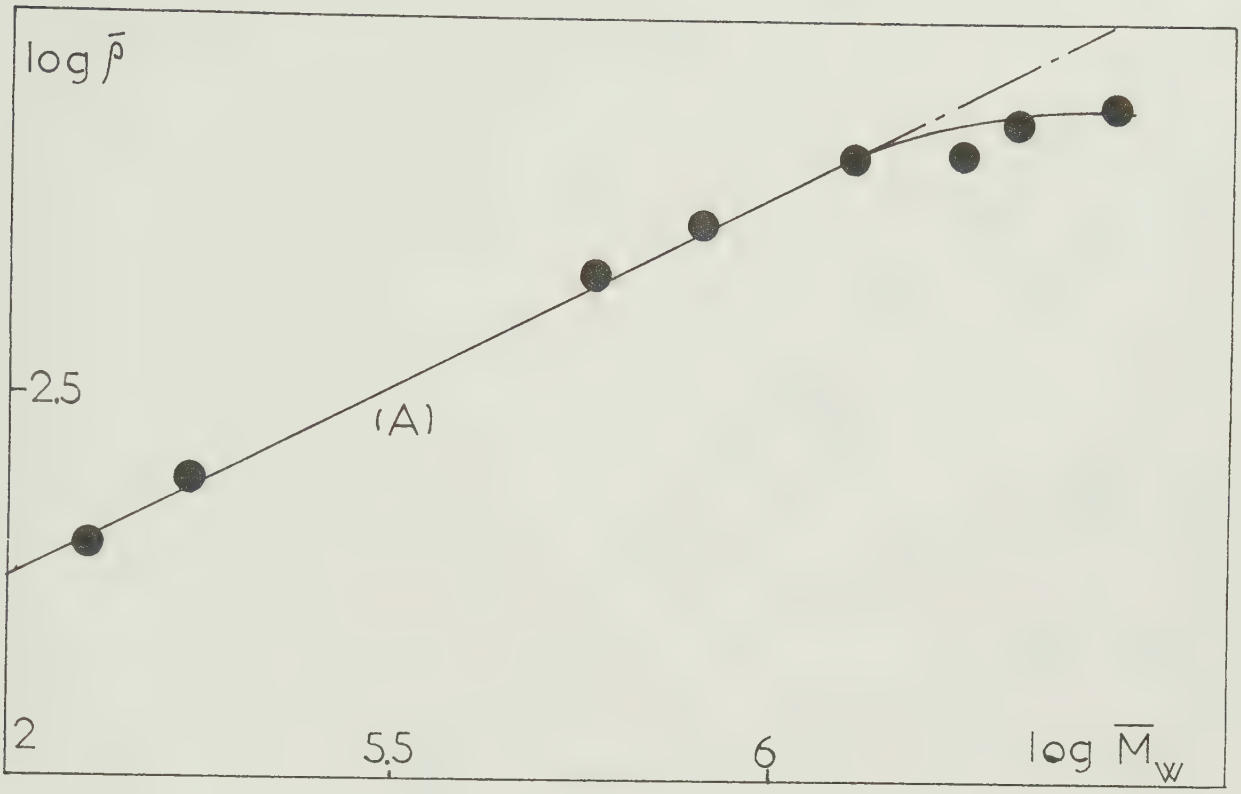
Les mesures physiques effectuées sur les 3 polymères étudiés nous ont amené à déceler, et ce de plusieurs façons (cf. partie G), la présence de branchements dans certaines fractions et l'absence de ces branchements dans d'autres. Nous allons pouvoir en déduire l'importance relative de ces branchements dans les deux polyindènes méthylés et l'influence de la température de polymérisation sur la formation des branchements dans le polybenzofuranne.

H-II.1. Comparaison de l'importance des branchements dans le polydiméthyl -4,7 indène et le polyméthyl-6 indène

Pour les deux polymères, nous avons tracé le graphe $\log \bar{\rho} = f(\log \bar{M}_w)$; $\bar{\rho}$ et $\bar{M}_w$ étant déterminés par photogoniodiffusimétrie sur les fractions obtenues par précipitation fractionnée (figures H-1 et H-2).

Pour le polydiméthyl-4,7 indène, les points représentatifs des fractions 9 - 8 - 7 - 6 - 5 - 4 sont alignés, mais pour les fractions 1 - 2 - 3, on trouve des rayons de giration plus faibles, ce qui correspond à des chaînes plus ramifiées : il y a donc une certaine hétérogénéité des taux de branchement dans le polydiméthyl-4,7 indène fractionné.

Pour le polyméthyl-6 indène, tous les points sont alignés : il ne semble donc pas qu'il y ait plus de branchements dans les fractions de masses molaires élevées que dans les fractions de faibles masses molaires et on peut certainement avancer que ce polymère est peu branché.



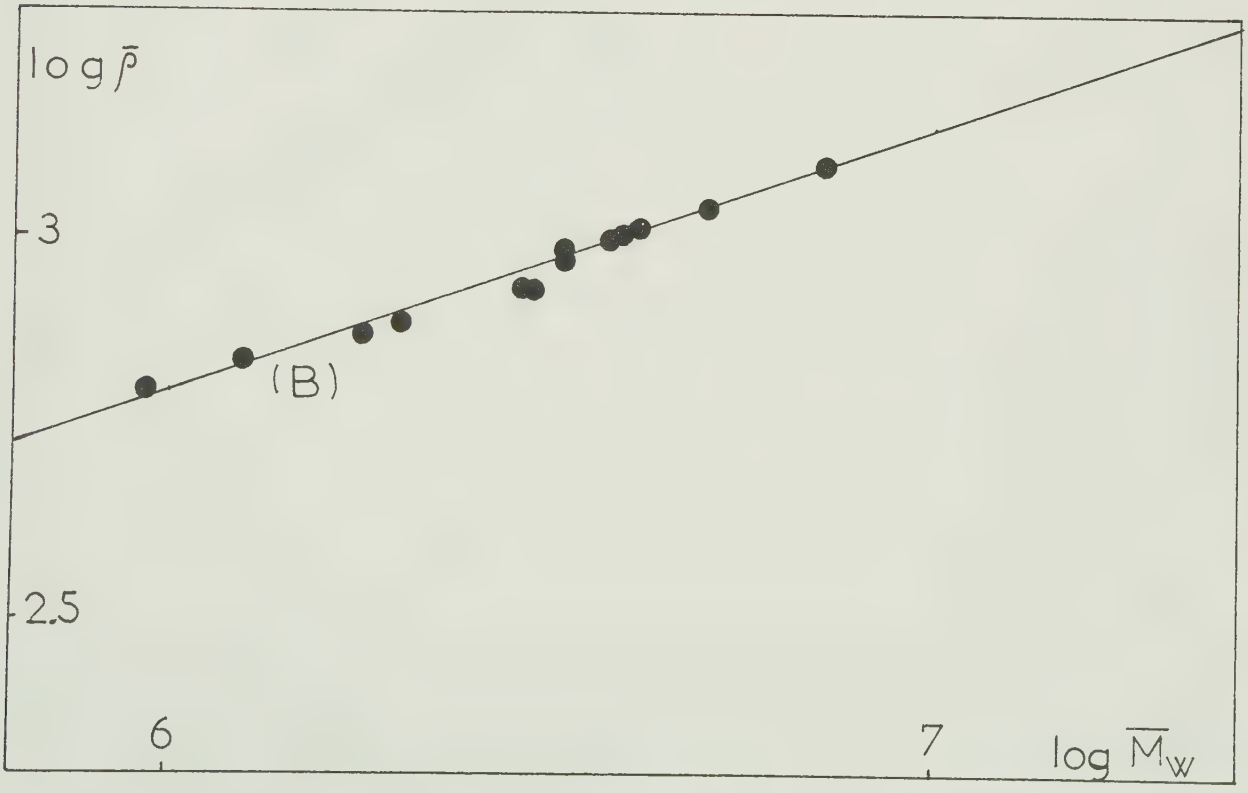
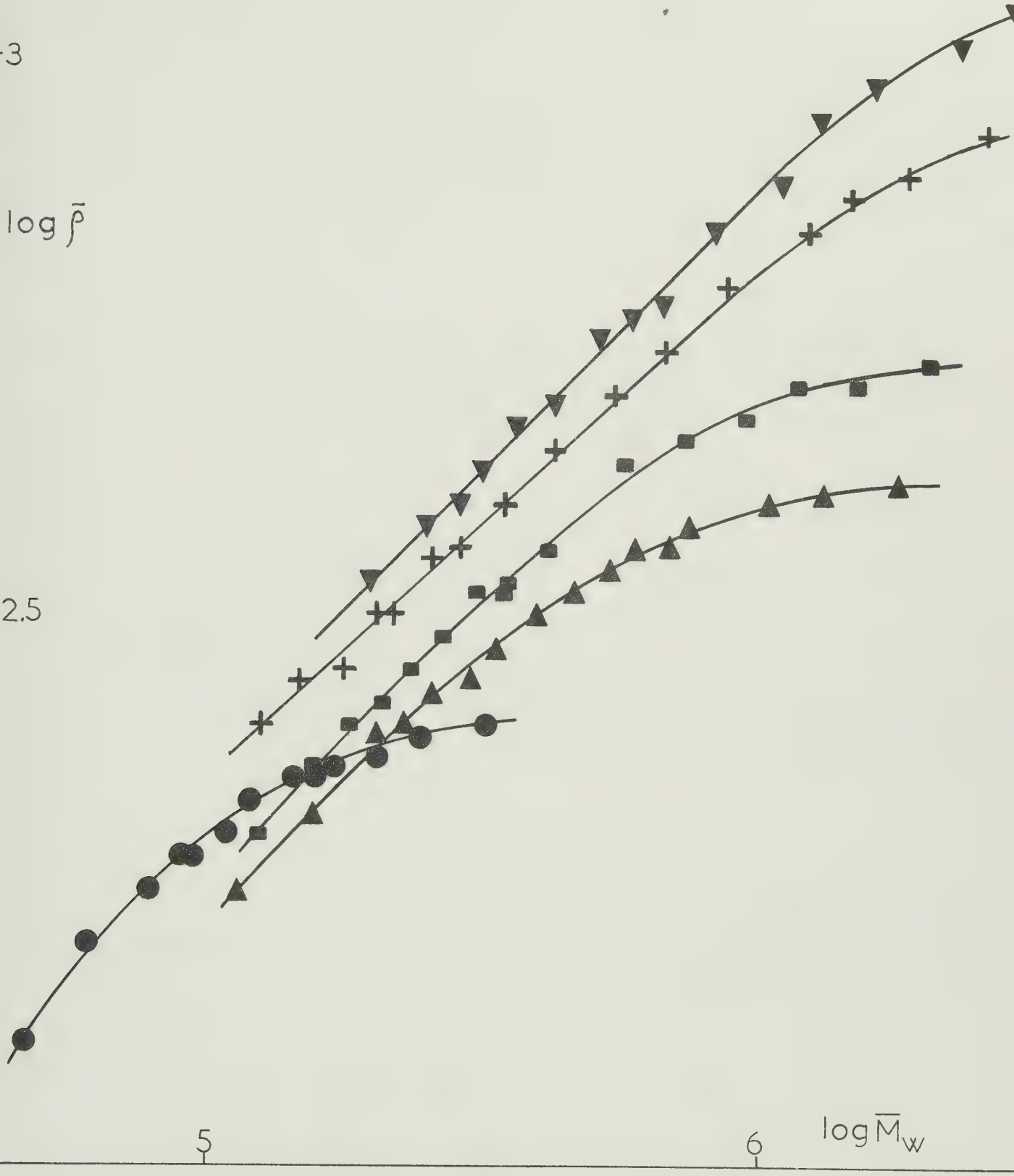


Figure H-1. Etude des rayons de giration des différentes fractions de polydiméthyl-4,7 indène (courbe A) et polyméthyl-6 indène (courbe B).



igure H-2. Variation du rayon de giration en fonction de la masse molaire moyenne en poids (photogoniodiffusimétrie) pour des fractions de polybenzofuranne préparés à différentes températures :

▲ : θ = +20°C ; ● : θ = 0°C ; ■ : θ = -35°C ; + : θ = -55°C ; ▼ : θ = -75°C.

Nous allons donc définir quantitativement l'importance des branchements dans les fractions de tête du diméthyl-4,7 indène.

ZIMM et STOCKMAYER (49) définissent l'indice de ramification par $g = \frac{\overline{R^2}_{br,\theta}}{\overline{R^2}_{lin,\theta}}$ [1]

dans lequel $\overline{R^2}$ représente le rayon quadratique moyen, où les indices br et lin désignent respectivement des produits branchés et linéaires, et où θ précise que les macromolécules sont à l'état non perturbé.

On peut aussi définir les branchements par $g' = \frac{[\eta]_{br,\theta}}{[\eta]_{lin,\theta}}$ où $[\eta]$ représente la viscosité intrinsèque de macromolécules de même masse molaire, branchées ou linéaires. La théorie de FLORY-FOX sur la viscosité conduit par ailleurs à $\frac{[\eta]_{br}}{[\eta]_{lin}} = g^{3/2} \cdot \frac{\alpha^3_{br}}{\alpha^3_{lin}}$ où α_{br} et α_{lin} sont les facteurs d'expansion des molécules branchées et linéaires. On fait le plus souvent l'approximation supplémentaire que α n'est pas affecté par la présence de ramification, d'où

$$\frac{[\eta]_{br}}{[\eta]_{lin}} = g^{3/2} = g' \qquad [2]$$

Cette approximation n'est pas vérifiée expérimentalement mais elle permet de fixer une valeur pour l'indice de ramification.

En appliquant la relation [2] à la fraction de polydiméthyl-4,7 indène de plus forte masse molaire, on obtient :

$$g' = \frac{[\eta]_{br}}{KM^{\alpha}} = \frac{2,1}{3,54} = 0,6 \qquad \text{soit } g = 0,73$$

Si on effectue le même calcul pour les fractions 1, 2, 3, 4, on obtient les valeurs du tableau H-II.1. dans lequel les polymères les plus linéaires sont ceux dont g et g' sont le plus près de 1.

Tableau H-II.1. Indices de ramification des fractions de polydiméthyl-4,7 indène de masses molaires les plus élevées.

Fraction	g'	g
1	0,6	0,73
2	0,8	0,88
3	0,79	0,86
4	0,9	0,96

Les fractions 5, 6, 7, 8, 9 ont des facteurs g et g' qui ne diffèrent de 1 qu'à l'erreur expérimentale près.

A titre de comparaison, MORTON (50) donne g' = 0,81 pour un polystyrène en étoile étudié en milieu bon solvant.

H-II.2. Influence de la température de polymérisation sur les branchements dans le polybenzofuranne

Nous avons déjà remarqué que quand la température de polymérisation Θ croît, les coefficients α des lois de Mark Houwink en $\bar{M}_n$ ou $\bar{M}_w$ diminuent et ceci malgré les masses molaires plus faibles des fractions ayant servi aux mesures.

Nous avons également noté que les points s'alignaient de plus en plus difficilement sur les graphes $\log \bar{\rho} = f(\log \bar{M}_w)$ quand Θ augmente.

Ces deux phénomènes sont très certainement dûs à l'apparition de branchements dans les échantillons polymérisés à température plus élevée.

Pour mettre ceci en évidence, portons sur un même graphique (fig. H-2) l'ensemble des courbes $\log \bar{\rho} = f(\log \bar{M}_w)$ pour les benzofurannes BF1 à BF5. On constate que pour une même masse molaire $\bar{M}_w$, nous avons des polymères ayant des rayons de giration de plus en plus grands quand leur température de polymérisation diminue. (Il est difficile d'utiliser le

polymère BF1 pour cette comparaison car il ne se situe pas tout à fait dans le même domaine de masses molaires.)

Nous porterons, pour établir la comparaison, dans le tableau à double entrée H-II.2. les rayons de giration correspondant à quelques produits de masses molaires fixées, en fonction de la température de polymérisation.

Tableau H-II.2. Variation du rayon de giration avec la température de polymérisation du benzofuranne pour des échantillons ayant la même masse molaire.

θ°C \ $\bar{M}_w$	10^5	2.10^5	5.10^5	10^6	2.10^6
0	170	240	347	400	425
-35	180	263	400	490	540
-55	224	316	490	660	810
-75	240	340	525	780	1000

ρ (Å)

On peut, comme précédemment pour le polydiméthyl-4,7 indène, calculer g et g' en supposant que le polymère BF5 est linéaire et en utilisant la loi de Mark Houwink qui lui est relative pour évaluer la viscosité qu'auraient les autres échantillons s'ils étaient linéaires.

On obtient les valeurs de coefficients g' ou g reportés dans le tableau H-II.3.

Tableau H-II.3. Variation en fonction de la masse molaire des indices de ramification g' de polybenzofurannes préparés à différentes températures.

θ \ $\bar{M}_w$	10^5	2.10^5	5.10^5	10^6
0	0,63	0,57	0,48	0,46
-35	1	0,87	0,72	0,63
-55	0,71	0,62	0,52	0,50
-75	1*	1*	1*	1*

g'

* échantillon servant de référence linéaire

On constate que à 0°, on obtient des polymères extrêmement enchevêtrés. Les valeurs obtenues pour θ = -35° ne viennent pas se placer dans l'ordre attendu : en effet, si le polymère BF4 auquel elles correspondent a bien un coefficient α ($[\eta] = KM^{\alpha}$) plus élevé que celui du polymère BF3, la faible valeur de K le fait placer vers les échantillons de plus faible viscosité.

H-III. RELATIONS ENTRE LA VALEUR DES CONSTANTES DE TRANSFERTS ET LES TAUX DE BRANCHEMENT

H-III.1. Etude des méthyl-indènes

Nous avons vu (paragraphes D-I. et D-II.) que, lorsqu'on amorce par $TiCl_4$, aussi bien à -75°C qu'à -30°C, le diméthyl-4,7 indène a des rapports k_m/k_p et k'_t/k_p plus élevés que le méthyl-6 indène ; il a donc une plus grande aptitude à donner des réactions de transfert au monomère ou d'autres types de réactions de transfert (solvant, amorceur...

Il semble donc possible d'expliquer la présence d'une plus grande quantité de branchements dans le polydiméthyl-4,7 indène que dans le polyméthyl-6 indène par la plus grande fréquence des réactions de transfert lors de sa polymérisation cationique. Notons qu'il serait intéressant de fractionner des échantillons de ces deux polymères préparés en amorçant à l'aide de $AlEtCl_2$: cet amorceur conduit en effet à de plus faibles valeurs des constantes de transfert et permettrait probablement de préparer des polymères plus linéaires.

H-III.2. Etude des polybenzofurannes

On remarque d'après les mesures des constantes de transfert exposées au paragraphe D-IV. que les polybenzofurannes les plus ramifiés correspondent aux conditions de polymérisation où se produisent le plus

facilement tous les transferts : les constantes de transfert augmentent avec la température, tout comme les indices de ramification.

De plus, nous avons remarqué que pour une même température de polymérisation, les transferts étaient moins importants lorsque l'amorceur était $AlEtCl_2$ au lieu de $TiCl_4$. Les polymères obtenus avec cet amorceur sont certainement plus linéaires ; de fait, lors des essais de polymérisation du benzofuranne, nous avons constaté que nous obtenions beaucoup moins facilement des polymères insolubles en augmentant la concentration en amorceur avec $AlEtCl_2$.

H-IV. EVALUATION THEORIQUE DES PROBABILITES DE BRANCHEMENT A L'AIDE DE LA CHIMIE QUANTIQUE. COMPARAISON AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX

H-IV.1. Etude des polyméthyl-indènes

La superdélocalisabilité S_r d'un atome r traduisant l'aptitude de cet atome à être le siège d'une attaque électrophile, la détermination des valeurs de S_r (§ B-2.) peut nous fournir une indication sur les possibilités éventuelles d'attaques anormales du monomère (ou du polymère) lors de la réaction de propagation.

L'attaque classique par un cation, pour les monomères de la série indénique se fait sur le sommet 2 (caractérisé par S_2). Nous avons donc étudié, pour le diméthyl-4,7 indène et le méthyl-6 indène, les différences $S_2 - S_r$, afin de déceler si certains sommets étaient susceptibles d'être attaqués par une réaction du type Friedel et Crafts et donc de donner lieu à un branchement. Nous avons porté dans le tableau H-IV.1. les valeurs de $S_2 - S_r$ pour les sommets de chacun des deux monomères les plus susceptibles de subir ce genre d'attaque.

Tableau H-IV.1. Valeurs de $S_2 - S_r$ pour le méthyl-6 indène et le diméthyl-4,7 indène.

	Méthyl-6 indène			Diméthyl-4,7 indène	
Sommet	4	5	7	5	6
$S_2 - S_r$	0,369	0,416	0,411	0,409	0,329

On voit donc que c'est le diméthyl-4,7 indène qui possède un sommet (le 6) qui est le moins désavantagé par rapport au sommet 2 pour une attaque éventuelle par un cation. Il se peut donc que l'une des explications de la présence d'un plus grand nombre de branchements dans le polydiméthyl-4,7 indène soit une attaque du type Friedel et Crafts sur le sommet 6 du monomère.

Les calculs identiques effectués sur un modèle du polymère ne montrent aucune différence entre le sommet 5 et le sommet 6 et ne permettent pas d'expliquer pourquoi le polydiméthyl-4,7 indène est plus ramifié.

Pour le méthyl-6 indène, les calculs sur le modèle montrent un sommet 7 très favorisé.

Il semble donc que ce soit le monomère et le non le polymère qui soit le siège de réactions de type Friedel et Crafts et cause des branchements.

H-IV.2. Etude des polybenzofurannes

Le calcul des superdélocalisabilités des différents sommets du benzofuranne par les méthodes de HUCKEL et POPLE (§ B-2.) montre que le sommet 4 est très peu défavorisé par rapport aux sommets de la double liaison furannique ($S_2 - S_4 = 0,148$ (HUCKEL)). Les autres sommets ont

par ailleurs des superdélocalisabilités également importantes.

Le benzofuranne est donc un monomère qui sera très sujet à donner des réactions de branchement par suite d'attaques électrophiles se faisant ailleurs que sur la double liaison. Il est donc normal que l'on obtienne facilement des polymères ramifiés, en particulier si on ne prend pas soin d'effectuer la polymérisation à basse température.

H-5. DISCUSSION DES RESULTATS SUR LES RAPPORTS DE REACTIVITE

H-V.1. Classement des monomères étudiés selon leur réactivité - Comparaison avec la chimie quantique

D'après les calculs effectués dans la partie E, on peut class les 3 monomères étudiés selon leur réactivité par rapport au styrène. Il suffit pour cela de comparer les valeurs de $1/r_2$ aux différentes températures (tableau H-V.1.).

Tableau H-V.1. Réactivités ($1/r_2$) des monomères étudiés par rapport au cation styryle, à différentes températures.

θ°C	diméthyl-4,7 indène $1/r_2$	méthyl-6 indène $1/r_2$	benzofuranne $1/r_2$
-75	5	10	1,9
-50	x	x	1,8
-35	11	10	x
-30	x	x	1,4
0	22	14	1,2
20	13	20	x
24	x	x	1,0

Compte tenu de l'imprécision notable des mesures de r_2 signalée dans la partie E pour le diméthyl-4,7 indène et le méthyl-6

indène, on peut classer les réactivités des 3 monomères par rapport au cation styryle dans l'ordre suivant :

méthyl-6 indène $\gtrsim$ diméthyl-4,7 indène $\gg$ benzofuranne $\gtrsim$ styrène

Si on classe les monomères d'après leur E_{rs}, on obtient le classement suivant :

méthyl-6 indène $>$ diméthyl-4,7 indène $>>$ styrène $>>$ benzofuranne

Ces deux classements sont parfaitement concordants en ce qui concerne les méthyl indènes, mais pour le benzofuranne, il semble qu'on ne puisse relier aussi simplement les résultats expérimentaux et théoriques.

H-V.2. Etude de la variation du produit $r_1 r_2$ en fonction de la température

Tableau H-V.2. Variation du produit $r_1 r_2$ avec la température

θ°C	Produits $r_1 r_2$ pour les systèmes		
	diméthyl-4,7 indène /styrène	méthyl-6 indène /styrène	benzofuranne /styrène
-75	0,96	0,87	0,18
-50	x	x	0,34
-35	0,9	1,86	x
-30	x	x	0,57
0	0,61	2,14	0,82
20	1,2	1,75	x
24	x	x	1,08

Il est difficile de tirer une conclusion pour le diméthyl-4,7 indène (certains r_2 sont donnés à 50 % près) ; mais nous constatons que

pour les deux autres monomères, le produit $r_1 r_2$ augmente avec la température, ce qui est le cas le plus généralement rencontré en polymérisation cationique bien qu'aucune explication théorique satisfaisante de ce phénomène n'ait jamais été donnée.

H-V.3. Importance relative des termes enthalpiques et entropiques

Désignons respectivement par B et A l'enthalpie d'activation et le facteur de fréquence du styrène. Nous pouvons classer les monomères en fonction de leurs enthalpies d'activation et leur facteur de fréquence calculé par rapport au styrène : nous avons donc : $\Delta H^*_{22} = B$ (*), $\log A_{22} = \log A$ (*).

Si nous donnons l'indice 1 successivement au diméthyl-4,7 indène, au méthyl-6 indène et au benzofuranne, nous pouvons calculer pour chacun les termes ΔH^*_{21} et A_{21} (d'après ΔS^*_{21}), et en déduire l'expression de k_{21} (tableau H-V.3.).

Tableau H-V.3. Comparaison des ΔH^*_{21}, A_{21}, k_{21} pour les systèmes où 2 est le styrène et 1 successivement le diméthyl-4,7 indène, le méthyl-6 indène et le benzofuranne.

1 =	ΔH^*_{21}	A_{21}	k_{21}
diméthyl-4,7 indène	B + 2,1	A exp(4,5) = 90 A	$A \exp(-\frac{B}{RT}).90 \exp(-\frac{105}{T}$
méthyl-6 indène	B + 0,9	A exp(8,8) = 6600 A	$A \exp(-\frac{B}{RT}).6600 \exp(-\frac{4}{}$
benzofuranne	B - 0,75	A exp(-2,48) = 0,083 A	$A \exp(-\frac{B}{RT}).0,083 \exp(\frac{3}{}$

Nous pouvons donc classer ces monomères et le styrène suivant la valeur de leur facteur de fréquence et suivant la valeur des coefficients de 1/T dans k_{21}.

(*) HIGASHIMURA (35) a donné les valeurs suivantes :

B = 8,5 kcal.mole^{-1}.

log A = 7,5 avec A en l.mole^{-1}.sec^{-1}.

le solvant étant le dichloro-1,2 éthane, l'amorceur $HClO_4$ et la température de polymérisation de 25 à -30°C.

Nous obtenons :

Facteurs de fréquence :

méthyl-6 indène $\gg$ diméthyl-4,7 indène $>$ styrène $>$ benzofuranne

Coefficients de 1/T :

benzofuranne $>$ styrène $>$ méthyl-6 indène $>$ diméthyl-4,7 indène.

Or, les réactivités résultant des valeurs de $1/r_2$ ont donné :

méthyl-6 indène $\gtrsim$ diméthyl-4,7 indène $\gg$ benzofuranne $\gtrsim$ styrène.

On peut donc dire que le facteur de fréquence (terme entropique) semble prépondérant dans la détermination de la réactivité vis-à-vis d'un cation donné ; nous constatons à nouveau (cf. H-V.1.) une anomalie pour le benzofuranne que l'on trouve toujours expérimentalement plus réactif que ne le laisse prévoir la théorie.

I - C O N C L U S I O N

Des échantillons de deux poly(méthyl-indènes) et de polybenzofuranne préparés par amorçage cationique ont été fractionnés. L'étude des fractions ainsi obtenues a permis de comparer la linéarité du polydiméthyl-4,7 indène et du polyméthyl-6 indène et d'étudier la variation du taux de branchement du benzofuranne en fonction de sa température de polymérisation. Nous avons, au cours de cette étude, déterminé pour les différents polymères préparés les relations de Mark-Houwink $[\eta] = K.\bar{M}_n^{\alpha}$ et $[\eta] = K.\bar{M}_w^{\alpha}$. Ces lois ont pu être utilisées ainsi que les rayons de giration pour déterminer des taux de branchements et évaluer l'importance des réactions secondaires.

Tous ces résultats ont été comparés d'une part aux caractéristiques électroniques des monomères et des polymères déterminées par les méthodes de la chimique quantique, d'autre part aux valeurs des constantes de transfert.*

Pour réaliser cette étude, nous avons été amené à installer au laboratoire le fractionnement des polymères par GPC préparative, méthode que nous avons comparée au fractionnement par précipitation en ce qui concerne l'indice de polydispersité des fractions obtenues. Nous avons également mis au point l'étude directe des fractions en solution dans l'éluant pour des mesures de viscosimétrie, photogoniodiffusimétrie et GPC analytique. Pour cette dernière méthode, nous avons réalisé un étalonnage "Universel" $\log ([\eta] M) = f(V_e)$ permettant de mesurer des masses molaires de polymères variant de 10^3 à 2.10^6 environ.

* Nous avons étudié le copolymérisation des 3 monomères avec le styrène en déterminant les rapports de réactivité correspondants à différentes températures afin d'obtenir les différences d'enthalpie et d'entropie d'activation.

J - PARTIE EXPERIMENTALE

J-I. SYNTHESE DES MONOMERES

J-I.1. Synthèse du diméthyl-4,7 indène

Pour les trois premiers intermédiaires, (diméthyl-2,5 phényl) β chloroéthylcétone, diméthyl-4,7 indanone-1 et diméthyl-4,7 indanol, nous avons repris intégralement le mode expérimental décrit par EVRARD (3), et nous ne l'exposerons donc pas ici. On a ainsi obtenu, successivement :

+ La (diméthyl-2,5 phényl) β chloroéthylcétone : comme MAYER et MULLER (21) nous avons obtenu une huile brune, sans chercher à obtenir le produit cristallisé, l'huile convenant parfaitement pour la suite de la synthèse.

R = 80 %

Analyse : $C_{11}H_{13}OCl$	Calc. %	C	67,17	H	6,61
	Tr. %	C	67,3	H	6,7

+ La diméthyl-4,7 indanone-1

R = 90 % F = 78-79°C

Analyse : $C_{11}H_{12}O$	Calc. %	C	82,5	H	7,5
	Tr. %	C	82,4	H	7,4

+ Le diméthyl-4,7 indanol

R = 90 % F = 69-70°C

Analyse : $C_{11}H_{14}O$	Calc. %	C	81,44	H	8,64
	Tr. %	C	81,4	H	8,5

Pour la déshydratation du diméthyl-4,7 indanol, nous avons utilisé une méthode différente de celle exposée par EVRARD (3) :

On chauffe à l'air libre, dans un claisen, 10 g de diméthyl-4,7 indanol mélangés à 2,5 g de sulfate de magnésium : on observe la condensation d'eau sur les parois du claisen. On élimine l'eau en tirant sous vide à la trompe à eau, puis on distille directement le monomère brut : on conserve les différentes fractions de monomère obtenues en solution éthérée sur sulfate de sodium pur et sec.

Le rendement, de 70 %, est le même que celui obtenu par déshydratation à l'acide oxalique, mais la méthode bien plus rapide et plus aisée à mettre en oeuvre.

R = 70 % $n_D^{25} = 1,5590$

Analyse : $C_{11}H_{12}$ Calc. % C 91,67 H 8,33

Tr. % C 91,6 H 8,4

J-I.2. Préparation du méthyl-6 indène

Nous avons repris intégralement le mode expérimental décrit par E. MARECHAL et P. CAILLAUD (5), et nous ne l'exposerons donc pas ici.

Pour essayer d'améliorer le contact acide oxalique-indanol lors de la déshydratation, nous avons introduit le méthyl-5 indanol en solution dans l'éther directement sur la solution aqueuse d'acide oxalique à reflux : l'éther se volatilise instantanément et est recueilli séparément dans un ballon, alors que l'alcool reste dans le milieu aqueux où il est très bien dispersé grâce à cette technique d'introduction. D'autre part, nous évitons ainsi le séchage de la solution éthérée d'alcool obtenue au terme de l'hydrogénation, puisque nous l'employons directement pour la déshydratation, ce qui amène un gain de temps appréciable.

Par ce procédé, nous n'isolons pas l'alcool sous sa forme pure solide : nous passons de la méthyl-5 indanone au méthyl-6 indène avec un rendement global de 35 %.

On a obtenu ainsi les produits suivants :

+ (Méthyl-4 phényl) β chloroéthylcétone

F = 70-71°C R = 80 % (toluène)

Analyse : $C_{10}H_{11}OCl$ Calc. % C 65,76 H 6,07

Tr. % C 65,6 H 6

+ Méthyl-5 indanone

F = 69-70°C R = 65 %

Analyse : $C_{10}H_{10}O$ Calc. % C 82,16 H 6,90

Tr. % C 82,1 H 7

+ Méthyl-5 indanol

F = 71-72°C R = 90 %

Analyse : $C_{10}H_{12}O$ Calc. % C 81,04 H 8,16

Tr. % C 81,3 H 8,2

+ Méthyl-6 indène

n_D^{25} = 1,5653 R = 35 %

Analyse : $C_{10}H_{10}$ Calc. % C 92,26 H 7,74

Tr. % C 92,2 H 7,8

J-I.3. Benzofuranne

Nous avons utilisé un benzofuranne de synthèse commercialisé par Aldrich avec une pureté de 99 % et fraîchement redistillé avant chaque utilisation, de façon à obtenir un produit chromatographiquement pur.

Produit Aldrich
- n_D^{20} = 1,5660
- pureté = 99,5 %
- Eb = 173-175°

J-II. POLYMERISATION

J-II.1. Préparation des réactifs

J-II.1.a - Monomères : leur synthèse a été décrite dans ce qui précède. Même chromatographiquement purs, ils sont redistillés avant polymérisation. Ils sont conservés sous azote dans des erlenmeyers rodés, au congélateur à -30°C et à l'abri de la lumière.

Les polymérisation étant effectuées dans le but de fractionner le polymère obtenu, tout le monomère utilisé provient d'une même distillation, afin d'assurer de l'homogénéité du lot employé.

J-II.1.b - Solvants de polymérisation : nous avons utilisé la méthode de purification de NGUYEN ANH HUNG (33).

- Le chlorure de méthylène, après une première distillation, est porté à reflux pendant 24 heures en présence d'acide sulfurique de Nordhausen (oleum), puis lavé plusieurs fois à l'eau, à la soude et à nouveau à l'eau.

Après 12 heures de séchage sur sulfate de sodium, il est distillé et stocké dans des flacons teintés, sur tamis moléculaire.

- Les autres solvants ont été simplement distillés et séchés sur tamis moléculaire.

J-II.1.c - Amorceurs :

Le tétrachlorure de titane et le dichloroéthylaluminium sont distillés avant d'être mis en solution dans du chlorure de méthylène traité comme indiqué ci-avant.

Les éthérates méthyliques et éthyliques de trifluorure de bore utilisés sont les produits purs Fluka.

J-II.2. Technique de polymérisation

On utilise des réacteurs coniques à quatre tubulures munis d'un système d'agitation à joint étanche et d'une circulation d'azote désoxygéné et séché (1).

Avant chaque opération, le réacteur est lavé à l'acide nitrique, à l'eau, à l'alcool, au chlorure de méthylène et séché à l'étuve. Il est mis en place encore chaud et immédiatement placé sous courant d'azote sec, afin d'éviter toute condensation d'eau au refroidissement.

Quand le réacteur est à la température ambiante, on introduit la solution de monomère et on met l'agitation en marche.

On plonge ensuite le réacteur dans un bain thermostatant la température de polymérisation choisie (mélange acétone-carboglace, ou glace fondante).

L'amorceur est ensuite rapidement introduit et on observe une coloration de la solution.

Après écoulement du temps de contact choisi, on arrête la polymérisation en introduisant un mélange 1/4 méthanol 3/4 chlorure de méthylène (tueur), jusqu'à décoloration. La solution de polymère est alors versée lentement sous agitation dans un large excès de méthanol. Le polymère donne alors un précipité blanc ; on filtre ensuite sur verre fritté n°4. Dans le cas du méthyl-6 indène, avec lequel les masses molaires obtenues sont très élevées, il y a précipitation partielle lors de l'introduction du tueur : on observe alors la formation d'une gaine de polymère autour de l'agitateur.

(1) L'azote est désoxygéné par passage dans une solution de FIESER, puis séché par barbotage dans l'acide sulfurique concentré, puis par passage sur potasse et sur une colonne d'actigel.

J-V. TECHNIQUES DE FRACTIONNEMENT

J-V.1. Fractionnement par précipitation fractionnée

J-V.1.a - Description de l'appareillage

L'appareil comprend :

a) un bain thermostaté (fig. 1) équipé d'un chauffage de régulation (B), d'un thermomètre à contact (C), d'un thermomètre de contrôle (D) et d'une agitation (E).

b) deux réacteurs, de 2 et 4 litres, fermés hermétiquement et munis d'agitations.

A la base de chaque réacteur se trouve une poche à coacervat (A) (fig. 2) qui facilite sa séparation de la solution surnageante.

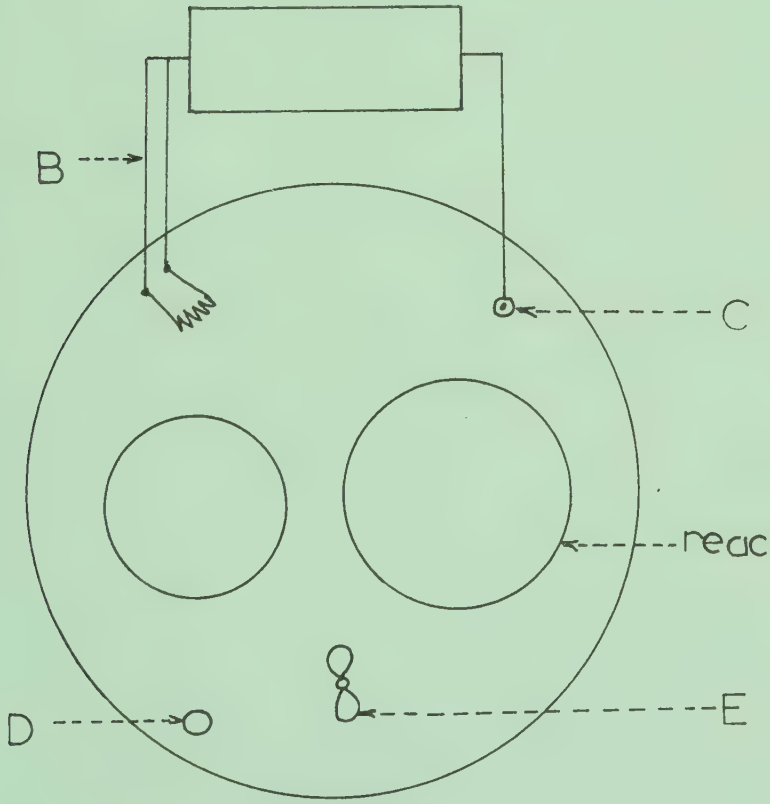


Fig.1

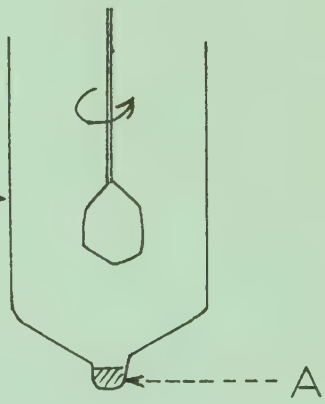


Fig.2

figure J-1

J-V.1.b - Préparation des produits intervenant dans le fractionnement

- Choix du couple solvant précipitant :

L'expérience a montré que les solvants (benzène, toluène), et les précipitants (méthanol, éthanol) employés couramment au laboratoire pour les polymères de la série indènique convenaient pour le fractionnement. Ils sont parfaitement miscibles, n'ont pas une volatilité excessive, mais sont cependant assez faciles à éliminer du polymère fractionné (séchage à l'étuve ordinaire puis à l'étuve à vide). D'autre part, ils permettent la formation d'un coacervat et l'équilibre thermodynamique soluté-solution est en conséquence plus facile à atteindre. Nous avons choisi le benzène pour solvant et le méthanol pour non-solvant : il faut d'ailleurs noter que ce couple est celui que nous utilisons pour purifier par précipitation les polymères de la série indénique obtenus par amorçage cationique.

- Préparation de la solution de polymère :

La concentration en polymère de la solution préparée doit être telle que sa viscosité ne soit pas trop élevée, afin d'arriver facilement à un équilibre entre solution et soluté (l'agitation et la dispersion sont facilitées), mais ne soit pas non plus trop faible pour éviter d'avoir à ajouter de trop grandes quantités de précipitant, qui rendraient l'opération plus difficile.

J-V.1.c - Précipitation et isolement d'une fraction

+ Obtention du coacervat

La solution étant placée dans le réacteur de 4 litres, on ajoute très lentement du précipitant, jusqu'à apparition d'un trouble blanchâtre, qui correspond à un début de précipitation des chaînes ayant les plus fortes masses molaires. On poursuit l'agitation quelques

heures : si on trouble suffisant persiste (sans qu'il y ait toutefois formation d'agglomérats de polymère), on arrête l'agitation : au bout d'une douzaine d'heures, on laisse la partie solide se décanter et on observe dans la poche (A) la formation d'une matière d'aspect vitreux et colloïdal, qui est le coacervat. A l'aide d'une pompe Wab, on siphonne alors la solution surnageante dans le deuxième réacteur.

Remarque : une technique utilisée au laboratoire pour obtenir un bon équilibre thermodynamique entre les phases consistait en une redissolution du coacervat par élévation de la température du bain thermostaté, puis une reprécipitation en laissant le bain revenir lentement à sa température initiale : on avait donc établissement très progressif de l'équilibre, ce qui était satisfaisant du point de vue théorique. Mais on s'est aperçu que l'élévation de température (jusqu'à 60°C) pouvait occasionner des changements dans la structure initiale des chaînes de polymère, faussant ainsi l'étude physique ; c'est pourquoi cette méthode a été abandonnée.

+ Reprécipitation de la fraction

Lors de la précipitation des chaînes de fortes masses, il peut y avoir entraînement de chaînes de masses moins élevées qui normalement n'appartiennent pas à cette fraction : c'est "l'effet de queue". Ceci se traduit par une plus grande dispersité des différentes fractions et une baisse de leurs viscosités et masses moléculaires moyennes. C'est pourquoi on procède à une reprécipitation de chaque fraction. Le coacervat, isolé précédemment, est redissous dans du benzène, puis reformé par addition de méthanol : on élimine ainsi une partie des chaînes de faibles masses molaires entraînées. L'effet de queue est moins sensible lors de cette deuxième précipitation que lors de la première parce que la concentration en petites molécules est déjà très diminuée. Comme précédemment on laisse se déposer le coacervat. On joint la solution surnageante à celle déjà obtenue lors de la première précipitation.

+ Isolement d la fraction précipitée

La fraction ainsi isolée est redissoute dans le benzène, afin de pouvoir être transvasée par siphonnement dans un récipient où on la précipite définitivement par un grand excès de méthanol (4 à 5 fois le volume de benzène). On recueille le polymère par filtration sur un verre fritté de porosité 4 et on le sèche à 35°C à l'étuve ordinaire, puis à l'étuve à vide.

Les différentes opérations sont résumées dans le schéma ci-dessous : on appelle S les solutions de polymère et F les fractions précipitées ; les indices qui les affectent correspondent au numéro de la fraction envisagée.

$$S \xrightarrow{MeOH} F'_{\downarrow 1} + S'_1$$

$$F'_{\downarrow 1} \xrightarrow{C_6H_6} S'_2$$

$$S'_2 \xrightarrow{MeOH} F_{\downarrow 1} + S''_1$$

Soit en définitive

$$S \longrightarrow F_{\downarrow 1} + S_1$$

avec $S_1 = S'_1 + S''_1$

J-V.1.d - Remarques sur le fractionnement

+ Température

Il est très important que la température à laquelle est fait le fractionnement soit rigoureusement constante tout au long de l'opération. Nous avons pu observer lors d'une variation accidentelle de température qu'une très faible variation de ce facteur perturbait les résultats de façon importante.

+ Effet de queue et reprécipitation

Par suite d'un incident dans le fractionnement du diméthyl-4,7 indène, nous avons procédé à un refractionnement partiel, c'est-à-dire sur quelques unes des fractions isolées. Nous avons redissous les

fractions F_4, F_5, F_6, F_7 et les avons refractionnées. Les nouvelles fractions (F'_4, F'_5, F'_6) obtenues par cette nouvelle opération ont des viscosités intrinsèques et des masses molaires moyennes en nombre nettement supérieures à celles de F_4, F_5, F_6, F_7. Ceci est dû à l'absence d'effet de queue, les plus faibles masses ayant été éliminées dans les fractions 9 et 10 ne sont plus intervenues dans ce deuxième fractionnement.

+ Durée du fractionnement

Il faut environ 24 heures pour former correctement un coacervat, donc 2 à 3 jours pour obtenir une fraction. Comme nous avons opéré de façon à avoir une dizaine de fractions, la durée totale de l'opération a été de l'ordre de un mois.

J-V.2. Fractionnement par chromatographie préparative sur gel perméable préparative (GPC préparative)

Le principe de la séparation est le même que celui décrit ci-après (J-IX) pour la GPC analytique.

L'appareil est ici un Chromatoprep 100 Waters.

Il est équipé de 3 colonnes de 1,20 m de long et de diamètre interne de 5 cm (*). On peut ainsi injecter dans l'appareil 4 à 5 g de polymère, sous forme d'une solution de 1 % environ. En réglant le changement des récipients collecteurs de fraction sur des intervalles de 3 minutes, on recueille environ 30 fractions, chacune contenant 100 ml environ de solution de polymère (fig. J-2) (**).

(*) Garnissage des colonnes Styragel B de 2.10^3 à 7.10^5 Å.

(**) Si la séparation n'est pas suffisante, on peut opérer un recyclage de l'éluat avant de recueillir les fractions.

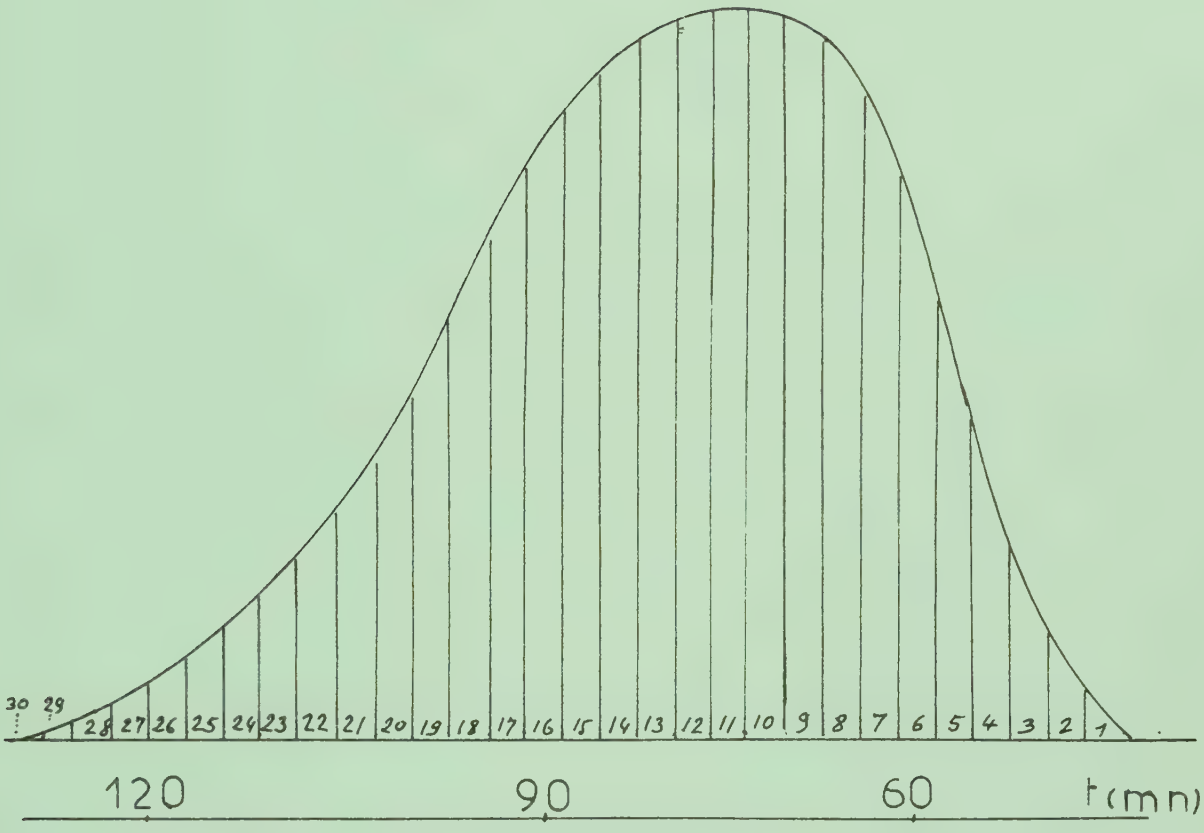
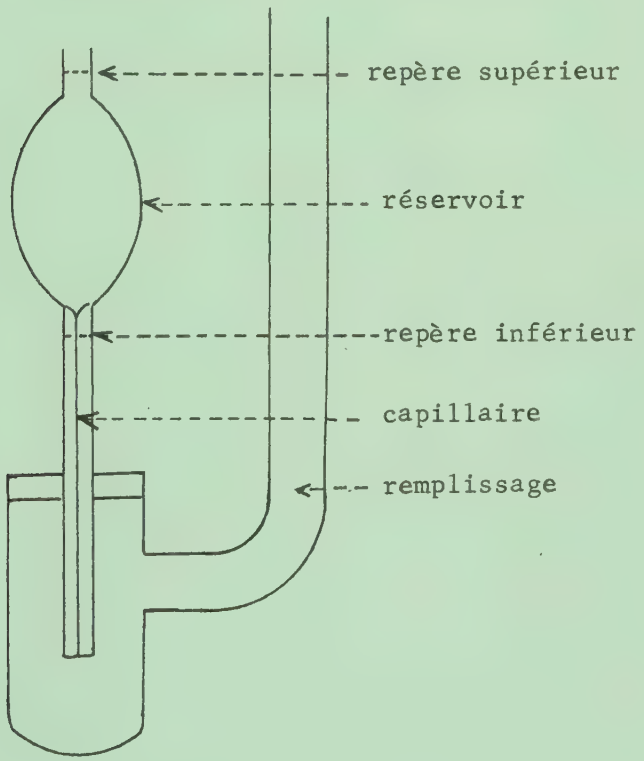


Fig. J-2. Polydiméthyl-4,7 indène : fractionnement par G.P.C. préparative ; numérotation des fractions.

Les concentrations des différentes fractions ainsi obtenues sont telles qu'elles peuvent être utilisées directement pour des mesures en viscosimétrie et diffusion de la lumière : on détermine les concentrations en polymère en faisant des extraits secs. Si ces concentrations sont trop faibles, il suffit de laisser évaporer une partie du solvant des fractions à l'abri de la lumière.

J-VI. DETERMINATION DES VISCOSITES INTRINSEQUES

Les viscosités ont été déterminées à 25°C (bain thermostaté au 1/10°) à l'aide de viscosimètres d'Oswald. On mesure le temps d'écoulement pour le solvant (t_o) et pour la solution (t) entre deux repères placés au-dessous et au-dessus du réservoir : pour calculer $[\eta]$, on trace sur du papier graphique : $\frac{t - t_o}{t_o C} = f(C)$, où C est la concentration des solutions de polymère. (On prépare au minimum 3 solutions de concentrations différentes : par exemple : C, C/2, C/4) et on extrapole à C = O.



Viscosimètre

Remarque :

Nous avons également employé un viscosimètre automatique Hewlett Packard, prévu pour être utilisé avec des tubes de Ubelöhde, et que nous avons adapté aux tubes d'Oswald, d'un emploi beaucoup plus aisé : deux cellules photoélectriques commandent l'arrêt de la pompe qui fait monter la solution dans le tube, puis la mise à l'air pour permettre au liquide de s'écouler et enfin de déclenchement et l'arrêt d'un chronomètre à affichage numérique mesurant les temps avec une précision de 0,01 seconde.

J-VII. OSMOMETRIE

J-VII.1. Matériel utilisé

J-VII.1.a - L'osmomètre

Nous avons effectué toutes nos mesures sur un osmomètre Hewlett-Packard à membrane horizontale, et travaillant à la température unique de 100°F (37°C).

La membrane horizontale sépare le compartiment supérieur, où est introduite la solution de polymère, du compartiment inférieur, contenant le solvant : ce dernier est relié par un tube capillaire à un réservoir mobile verticalement et destiné à compenser par ses déplacements les différences de pression osmotique. Le capillaire contient une bulle d'air, dont la présence au niveau d'une cellule photoélectrique détermine l'arrêt du réservoir mobile : une différence de pression fait se déplacer la bulle, et par suite le réservoir, jusqu'à ce que la bulle revienne en face de la cellule. On connaît ainsi directement la différence de pression osmotique, exprimée en centimètres de solvant.

La précision sur les pressions osmotiques est de ± 1 mm de solvant dans le domaine d'utilisation habituel de cette technique.

J-VII.1.b - Les membranes

Les membranes utilisées sont des membranes cellulosiques permettant de mesurer des masses moléculaires en nombre allant des environs de 50 000 à plus de 1 000 000. (FMC Corporation American Viscose Division - Ultra thin Cellulose film). Elles sont conservées dans l'eau, et doivent, pour être utilisées dans le toluène, être préalablement conditionnées par remplacement progressif de l'eau par différents solvants : les membranes doivent ainsi séjourner plusieurs heures au moins dans chacune des solutions suivantes : eau; eau (50 %) + isopropanol (50 %) ; isopropanol ; isopropanol (50 %) + toluène (50 %) ; toluène ; toluène. A la suite de quoi elles sont prêtes à être découpées à l'emporte-pièce aux dimensions de la cellule de l'osmomètre : cette opération doit par ailleurs s'effectuer sans qu'un seul point de la membrane soit sec un seul instant.

Une membrane, une fois pressée dans la cellule de l'osmomètre ne peut en aucun cas resservir.

J-VII.1.c - Matériel divers

- matériel courant de dilution (fioles jaugées et pipettes) ;
- microseringue permettant d'introduire, avant la mise en place de la membrane une bulle dans le capillaire inférieur de l'osmomètre.

J-VII.2. Technique d'une mesure

J-VII.2.a - Préparation des solutions

On prépare au minimum trois solutions de polymère dans le toluène séché sur tamis moléculaire et filtré sur verre fritté n°4.

Elles ont des concentrations différentes : la solution la plus concentrée contenant en général 10 à 15 $g.l^{-1}$ de soluté, on peut donc utiliser les solutions qui ont servi pour mesurer la viscosité intrinsèque.

Les dilutions sont faites dans des fioles jaugées de 25 ml, en n'utilisant toujours la pipette que pour le solvant pur. Si on possède moins de polymère, on peut se contenter de préparer 10 ml de chaque solution.

Les dilutions les plus fréquemment effectuées sont :

Cm , Cm/2 , Cm/4
Cm , 3/5 Cm , 9/25 Cm
Cm , 4/5 Cm , 3/5 Cm , 2/5 Cm

Les solutions préparées doivent être dépourvues de toute particule insoluble, de façon à ne pas obstruer le capillaire d'introduction, rendant les mesures suivantes impossibles.

J-VII.2.b - Mesure des pressions osmotiques

On introduit le solvant dans l'appareil par le capillaire d'introduction et on en ajuste le niveau en agissant sur le siphon ; on attend que le réservoir s'immobilise, et on lit une pression p_o sur le compteur qui comptabilise les mouvements du réservoir.

On remplace le solvant du compartiment supérieur par la solution, en faisant couler plusieurs fois celle-ci par le capillaire d'introduction, puis on fait une nouvelle lecture. p . $p - p_o$ est la différence de pression osmotique π qui intervient dans le calcul. On fait deux mesures pour la pression p, pour être sûr que l'on a bien remplacé le solvant par la solution dans le compartiment supérieur.

Pour chaque nouvelle concentration, on remesure à nouveau p_o, pour s'assurer qu'il n'y a pas eu diffusion à travers la membrane de molécules de faibles dimensions présentes dans la solution.

J-VII.2.c - Calcul de $\bar{M}_n$

Le calcul est immédiat : on porte $\pi/C = f(C)$ sur un graphique, et on déduit par extrapolation $(\pi/C)_{C=0}$. On a alors $\bar{M}_n = \frac{RT}{(\pi/C)_{C=0}}$, le terme RT valant 30 300 quand T = 37°C, quand π est exprimée en cm de solvant et C en g/l.

J-VII.3. Remarques

On est limité vers les faibles masses par la diffusion des molécules de polymère à travers la membrane ce qui a pour effet de changer la nature du phénomène. On s'aperçoit aisément de ceci par une très mauvaise reproductibilité de p_o, qui ne revient jamais à la même valeur après chaque mesure.

Pour les fortes masses moléculaires, on est limité par le fait que la pression osmotique devient très faible, et gêné par la viscosité des solutions qui est très élevée.

Si les solutions introduites dans l'appareil ont été préchauffées à 37°C, on peut, une fois l'appareil en marche déterminer une masse molaire moyenne en nombre en 45 minutes.

J-VIII. DIFFUSION DE LA LUMIERE

J-VIII.1. Appareillage

J-VIII.1.a - Mesure de l'incrément d'indice

Cette mesure est particulièrement importante car le terme dn/dc intervient par son carré dans la formule donnant $\bar{M}_w$.

Nous avons utilisé, pour faire cette détermination un réfractomètre différentiel Waters R 401 associé à un milliampèremètre et dont le bloc optique a été thermostaté au 1/10 de degré près.

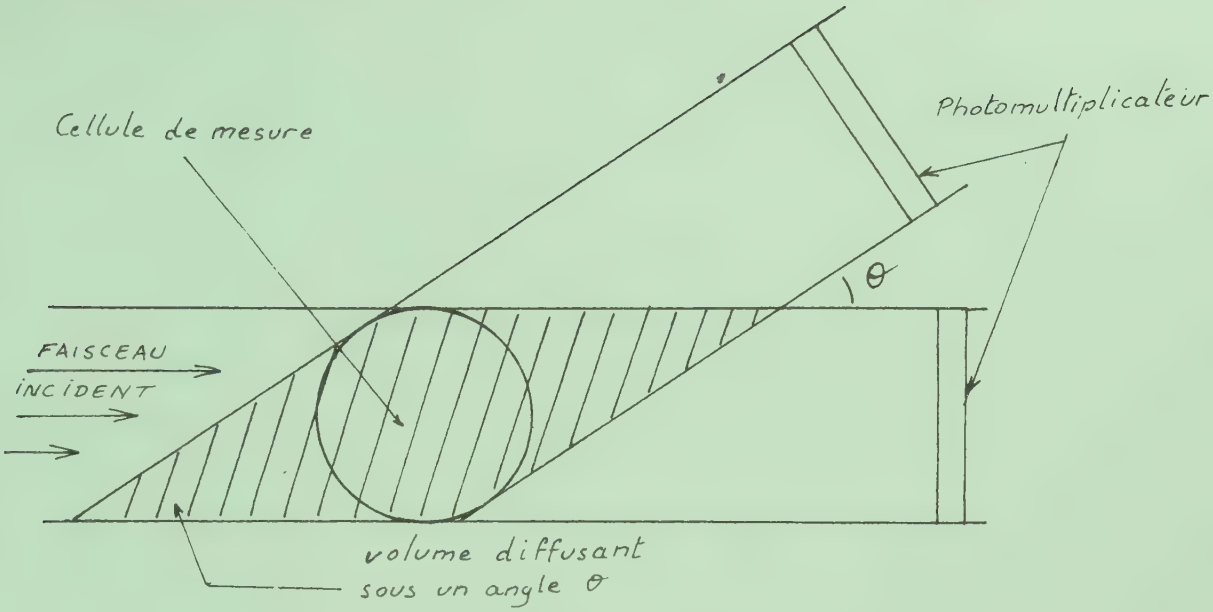
Cet appareil, construit pour servir de détecteur dans les appareils de chromatographie par perméation de gel Waters, possède une grande sensibilité (supérieure à 10^{-6} pour les indices de réfraction) et l'ensemble cellule de mesure-tubes d'introduction correspond à un faible volume (inférieur à 100 µl au total). Ces propriétés permettent d'utiliser, pour la mesure de dn/dc les mêmes solutions que pour la diffusion de la lumière.

J-VIII.1.b - Mesure des intensités diffusées

Les intensités diffusées ont été mesurées à l'aide du photogoniodiffusimètre SOFICA, composé principalement d'une source monochromatique, d'une cuve remplie de benzène où plonge la cellule de mesure, d'un système photomultiplicateur pouvant tourner par rapport au faisceau incident, et d'un galvanomètre possédant des gammes de sensibilité allant de 0,2 à 20 µA.

Le fait que la cellule de mesure plonge dans une cuve remplie de benzène dont l'indice de réfraction est très voisin de celui du verre permet d'éliminer la lumière parasite due à la réflexion ou la réfraction sur la cellule de mesure, et aussi d'utiliser des cellules en verre ordinaire. Un système asservi commandant la haute tension d'alimentation des photomultiplicateurs de référence et de mesure permet de compenser les fluctuations en intensité de la source.

Remarque : suivant sa position par rapport au faisceau incident, le photomultiplicateur ne "voit" pas le même volume diffusant : on corrige ceci en appliquant aux intensités un facteur multiplicatif Sin θ.



J-VIII.2. Préparation des solutions

On prépare cinq solutions du polymère à étudier, de concentrations échelonnées (en général Cm, 4/5 Cm, 3/5 Cm, 2/5 Cm, 1/5 Cm) obtenues par dilution de la solution mère de concentration Cm. On choisit Cm en fonction de l'ordre de grandeur de la masse molaire à déterminer : une plus forte concentration est nécessaire pour les masses molaires les plus faibles mais elle se situe toujours au voisinage de 10^{-3} g/ml.

Aucune précaution relative à la propreté des cellules et des solutions n'est superflue, étant donné la nature du phénomène physique mis en jeu. Les cellules de mesure sont conservées dans du mélange sulfochromique et rincées à l'eau distillée, puis séchées à l'étuve avant chaque utilisation.

Les solutions sont débarrassées des poussières ou fragments de polymère insolubles par centrifugation pendant deux heures à 15 000 t/mn (centrifugeuse "Pirouette") puis transvasées dans les cellules de mesure à la pipette afin de ne pas entraîner les particules déposées sur les parois des godets de la centrifugeuse. Les mêmes

précautions ont été prises pour le solvant de référence et le benzène qui remplit la cuve.

On a également très souvent utilisé directement les solutions venant du fractionnement par GPC préparative dans le benzène. Les concentrations sont alors déterminées par des extraits secs.

J-VIII.3. Technique d'une mesure

J-VIII.3.a - Mesure de l'incrément d'indice dn/dc

+ Etalonnage de l'appareil

La détection des variations d'indice se fait à l'aide d'un milliampèremètre ou d'un millivoltmètre (suivant le canal de sortie utilisé). Il faut en conséquence étalonner cet appareil en variations d'indice. Pour cela on prépare des mélanges benzène-tétrachlorure de carbone, dont on calcule les Δn par rapport au benzène et on mesure la déviation qui correspond à chacune d'elle sur l'appareil de détection du signal.

+ Mesure de l'incrément d'indice

Le solvant employé a été, dans tous les cas le benzène. La mesure consiste à injecter, à l'aide d'une seringue spéciale le benzène pur dans la cellule de référence et les solutions de polymère dans le benzène dans la cellule de mesure. Par lecture de la déviation due à la différence d'indice et par comparaison avec la courbe d'étalonnage (cf. courbe K-1.), on déduit la valeur de Δn. Il suffit alors de tracer la droite $\Delta n = f(C)$ qui passe par l'origine et dont la pente est égale à dn/dc.

J-VIII.3.b - Mesure des intensités diffusées

On mesure les intensités diffusées pour le solvant pur et les solutions pour une série d'angles présélectionnés sur l'appareil : 30°, 37°5, 45°, 60°, 75°, 90°, 105°, 120°, 135°, 142°5, 150°. Chaque mesure est faite trois fois, la cellule étant tournée de 45° sur elle-même entre chaque mesure, afin de vérifier l'absence de toute hétérogénéité accidentelle sur la cellule. Toutes les valeurs lues sur le galvanomètre sont portées dans un tableau à double entrée en θ et en C.

J-VIII.4. Exploitation des mesures

J-VIII.4.a - Tracé du diagramme de Zimm

La méthode la plus employée pour exploiter les mesures d'intensité diffusée est la méthode de Zimm. Le tracé du diagramme de Zimm (Zimmplot) permet de réaliser la double extrapolation à C = 0 et θ = 0 nécessaire au calcul de $\overline{M}_w$ par la formule :

$$\frac{1}{\overline{M}_w} = 0,506 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \quad I_B^{90°} \quad \left(\frac{C}{I}\right)_{\theta=0}^{C=0}$$

et d'obtenir d'une part le second coefficient de Viriel A_2, donné par la pente de la courbe extrapolée à angle nul, et d'autre part par le rayon de giration $\bar{\rho}$ donné par la pente de la droite extrapolée à concentration nulle.

Pour cela on porte en ordonnées les valeurs $C/I \times 10^5$ où C est exprimée en g/ml, et I en microampères. (La valeur de I est corrigée par le facteur $\frac{\text{Sin } \theta}{1 + \text{Cos}^2 \theta} = \alpha$ explicité précédemment).

En abscisse, on utilise une double échelle, en $\text{Sin}^2 \frac{\theta}{2} + KC$, où K est un coefficient arbitraire choisi pour la commodité du tracé du diagramme.

+ Remarque : les calculs des rapports C/I pour toutes les concentrations et sous tous les angles étant extrêmement fastidieux, nous avons écrit un programme de calcul utilisable sur les terminaux "B.G.E." de l'I.N.S.C.I.R.

+ Programme de calcul

Symboles employés :

A(J) pour α

B(J) pour I_o

Z(J) pour θ

W(J) pour $\sin^2 \frac{\theta}{2}$

D(J) pour I

X(J) pour $\frac{C}{(I - I_o)\alpha} \cdot 10^5$

Langage : Basic

ETABLISSEMENT D'UN ZIMMPLOT

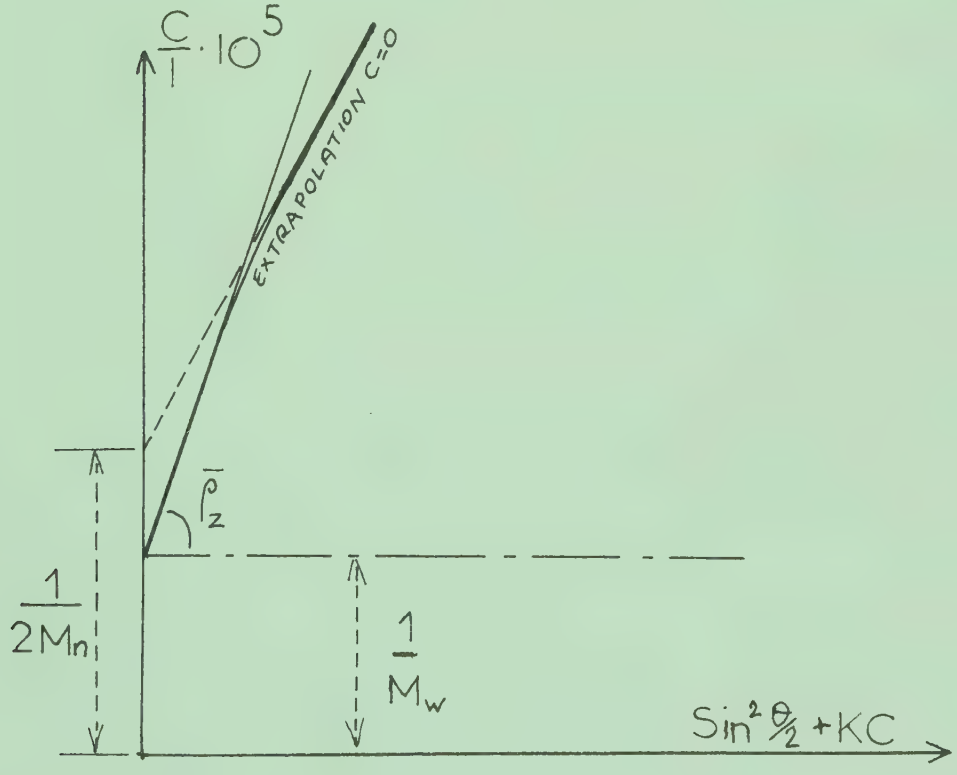
```
10  DIM A(11),B(11),Z(11),W(11),D(11),X(11)
20  FØR J=1 TØ 11
30  READ A(J),Z(J),W(J)
40  NEXT J
50  FØR J=1 TØ 11
60  READ B(J)
70  NEXT J
80  READ K
90  PRINT " ","K=";K
100 READ C
110 PRINT "C=";C
120 PRINT
130 PRINT "ANGLES","W+KC","(C/I)E5"
140 PRINT
150 FØR J=1 TØ 11
160 READ D(J)
170 LET X(J)=1E5*C/(D(J)-B(J))/A(J)
180 PRINT Z(J),K*C+W(J),X(J)
190 NEXT J
200 PRINT
210 PRINT
220 GØ TØ 100

230 DATA 0286,30,0.067,0.374,37.5,0.104
240 DATA 0.471,45,0.146,0.693,60,0.25
250 DATA 0.905,75,0.371,1,90,0.5
260 DATA 0.905,105,0.63,0.693,120,0.75
270 DATA 0.471,135,0.854,0.374,142.5,0.895
280 DATA 0.286,150,0.937

290 DATA...
410 END
```

J-VIII.4.b - Différents aspects du diagramme de Zimm

Suivant les échantillons de substance macromoléculaire étudiés, le diagramme de Zimm présente différents aspects que nous allons préciser.

α - Effet de la polydispersité

Dans le cas où la polydispersité du polymère étudié est supérieure à 2, on peut observer une courbure des courbes à concentration constante (concavité vers le bas). Ceci permet d'obtenir $\overline{M}_n$ en prenant l'intersection avec l'axe des ordonnées de l'asymptote à la courbe C = 0, et donc le rapport $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ dont nous avons précisé l'importance au chapitre sur la polydispersité.



Remarque : il ne faut pas confondre l'effet de polydispersité avec celui produit par la présence de microgels de polymères dans les solutions ; ces microgels sont des aggrégats de macromolécules dont la masse est cependant trop faible pour être éliminée par centrifugation, et dont la contribution est la plus importante aux faibles angles : ceci se produit quand le solvant utilisé n'est pas un "bon solvant" du polymère étudié. Ce phénomène est particulièrement sensible avec les plus petites macromolécules pour lesquelles la moindre hétérogénéité provoque une chute très importante des rapports C/I. Il faut donc être très prudent lorsque l'on détermine des $\bar{M}_n$ par diffusion de la lumière.

β - Cas des faibles masses molaires

Pour les masses molaires plus faibles, le rayon de giration diminue et on n'arrive plus à le déterminer de façon précise, car la pente de la courbe à C = 0 devient trop faible.

On ne peut guère espérer mesurer un rayon de giration inférieur à 200 ou 300 Å.

Si on se rapproche encore plus des oligomères, on ne peut même plus appliquer la théorie énoncée précédemment, car les molécules ne sont plus statistiquement isotropes.

γ - Incertitude sur les différentes grandeurs mesurées par diffusion de la lumière

Masses molaires moyennes : dans un solvant d'emploi aisé tel que le benzène, on peut obtenir des masses moléculaires moyennes avec une précision allant de 3 à 5 %.

Rayons de giration : pour les macromolécules de grande taille ($\bar{\rho} > 500$ Å) la précision est de l'ordre de 5 %, puis l'erreur va en augmentant, au fur et à mesure que $\bar{\rho}$ diminue.

Coefficients de viriel : la pente des droites à angle nul étant en général plus faible, la précision est moins bonne. Dans un bon solvant elle est de l'ordre de 5 à 10 %.

J-VIII.4.c - Emploi de la méthode de dissymétrie

Il suffit cette fois de mesurer les intensités pour 45°, 90°, et 135° pour le solvant et les solutions.

On trace $Z = \frac{I(45°) - I_o(45°)}{I(35°) - I_o(35°)} = f(C)$, et l'on extrapole à $C = 0$, pour avoir $[Z]$. On en déduit D/λ et $P^{-1}_{(90)}$ d'après les tables ou les courbes établies pour le modèle de macromolécule choisi (cf. courbes F-1.), et enfin on calcule $\bar{M}_w$ par la formule

$$\frac{1}{\bar{M}_w} = 0,506 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 . I_B \left[\frac{C}{P^{-1}_{90} (I_{90} - I_{o_{90}})}\right]_{C = 0}$$

J-IX. CHROMATOGRAPHIE SUR GEL PERMEABLE

J-IX.1. Appareillage

Nous avons employé des chromatographes Waters Associates ALC/GPC 501 et chromatoprep 100, le premier étant analytique et le second préparatif.

Ils comportent quatre parties principales :

- système d'alimentation en solvant
- dispositif d'injection
- série de colonnes
- système de détection

et, pour le préparatif, système collecteur de fraction et système de recyclage.

J-IX.1.a - Dispositif d'alimentation

Il comprend :

- un réservoir de solvant
- une pompe Milton-Roy à débit réglable, assurant un débit constant en solvant alimentant 2 circuits dont l'entrée de chacun est commandée par une vanne : l'un vers les colonnes (circuit de mesure), l'autre vers la cellule "référence" du détecteur (circuit de référence).

J-IX.1.b - Système d'injection

Au moyen d'une seringue, on injecte la solution dans une boucle, initialement isolée du circuit du solvant : par rotation d'une vanne, on fait parcourir la boucle par le solvant, qui entraîne ainsi la solution.

J-IX.1.c - Les colonnes

Elles sont en acier inoxydable, de diamètre interne 0,8 cm et en deux tronçons de 60 cm. Avant installation, les colonnes sont conservées sous pression de solvant à l'aide de soufflets métalliques, afin d'éviter toute entrée d'air qui pourrait détériorer le support.

Les supports que nous avons utilisés sont du type Styragel : gels de polystyrène réticulé commercialisés par Waters Associates. Ces gels sont caractérisés par leur limite supérieure de perméabilité qui, pour ceux que nous avons employés variait de 100 $\mathring{A}$ à 7×10^5 $\mathring{A}$.

J-IX.1.d - Système de détection

Il s'agit d'un réfractomètre différentiel de la série R 400 Waters, déjà décrit pour la mesure des incréments d'indice.

J-IX-1.e - Système d'enregistrement

La déviation est proportionnelle à dn/dc et à la concentration en polymère.

J-IX.2. Mode opératoire

J-IX.2.a - Choix du solvant

Le solvant utilisé doit être un bon solvant des polymères à étudier possédant une viscosité assez faible et dans lequel la substance macromoléculaire étudiée possède un incrément d'indice suffisant pour permettre une bonne détection. Le benzène remplissait ces conditions pour les polymères que nous avons étudiés et présentait en plus l'intérêt d'être aussi le solvant que nous avions employé pour les mesures de viscosités et les études en diffusion de la lumière.

J-IX.2.b - Préparation des solutions

Elles ne doivent pas être trop visqueuses : les concentrations employées varient en général de 0,1 à 1 %. Toutes les solutions sont filtrées sur des filtres "Millipore" de porosité 5 µ avant d'être envoyées dans la boucle d'injection, puis éluées.

J-IX.2.c - Choix des colonnes : (choix des gels)

On choisit les colonnes en fonction de l'ordre de grandeur des masses moléculaires des polymères étudiés. On essaye de recouvrir au mieux le domaine des masses à mesurer, en mettant en série plusieurs colonnes dont les gels ont des porosités différentes. C'est ainsi que pour les poly diméthyl-4,7 indène et poly méthyl-6 indène, qui contiennent

un large éventail de masses moléculaires, on a placé en série cinq colonnes dont les perméabilités des gels s'étalèrent de 500 Å à 7.10^5 Å, ce qui permet de séparer des masses molaires de 5000 à plusieurs millions.

Pour l'étude des polybenzofurannes, nous avons pu disposer d'une colonne supplémentaire garnie de poragel 100 Å, permettant d'avoir une séparation correcte jusqu'à des masses molaires de 1000 environ.

J-X. AUTRES METHODES EMPLOYEES

J-X.1. Spectroscopie infra rouge

Nous avons enregistré les spectres infra rouge de toutes les fractions obtenues mises sous forme de films transparents obtenus en laissant évaporer une solution de polymère dans le benzène. Ce film est mince et facilement détachable après séchage à l'étuve.

J-X.2. Zones de fusion

Nous avons déterminé les zones de fusion des différentes fractions à l'aide d'un microscope à platine chauffante. On note la température à laquelle les grains de polymères commencent à se déformer (point de ramollissement) et la température où le polymère passe réellement à l'état liquide. Ces deux températures délimitent une "zone de fusion".

J-X.3. Analyse thermique différentielle (A.T.D.)

. Polydiméthyl-4,7 indène et polyméthyl-6 indène

Nous avons utilisé un thermoanalyseur Netsch dont le principe d'utilisation est le suivant :

On place dans un porte-échantillon, d'un côté une substance inerte et de l'autre la substance à étudier. On programme une vitesse de montée en température qu'un thermocouple plongeant dans la substance inerte permet de suivre ; un deuxième thermocouple, plongeant dans l'échantillon permet d'obtenir l'écart de température entre la référence (substance inerte) et le produit à étudier ; on peut ainsi mettre en évidence les phénomènes thermiques qui peuvent se produire dans l'échantillon, à certaines températures.

. Polybenzofuranne

Nous avons utilisé un thermoanalyseur Dupont 900, de principe identique au précédent, mais de conception plus récente et plus adapté à l'étude des polymères synthétiques.

J-X.4. R.M.N.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire des différents monomères et intermédiaires de synthèse ont été enregistrés par le service RMN de l'INSCIR, sur un appareil Varian A60.

K - A N N E X E

K-I. COURBE D'ETALONNAGE DU REFRACTOMETRE DIFFERENTIEL

Nous avons préparé 8 solutions d'indices différents connus, en faisant des mélanges benzène-tétrachlorure de carbone, et mesuré au milliampèremètre les déviations observées en plaçant ces solutions dans la cellule de mesure et du benzène pur dans la cellule de référence.

Cet étalonnage a donné les résultats du tableau K-I. et de la figure K-I.

Tableau K-I.

% benzène	97,56	98,048	98,536	99,024	99,512	99,756	99,854	99,976
% CCl_4	2,44	1,952	1,464	0,976	0,488	0,244	0,146	0,024
n	10^{-3}	8.10^{-4}	6.10^{-4}	4.10^{-4}	2.10^{-4}	10^{-4}	6.10^{-5}	10^{-5}
Déviation enregistrée*	22500	19500	15750	11500	6700	4000	2700	700

* en nombre de divisions du milliampèremètre X l'atténuation utilisée sur le réfractomètre différentiel.

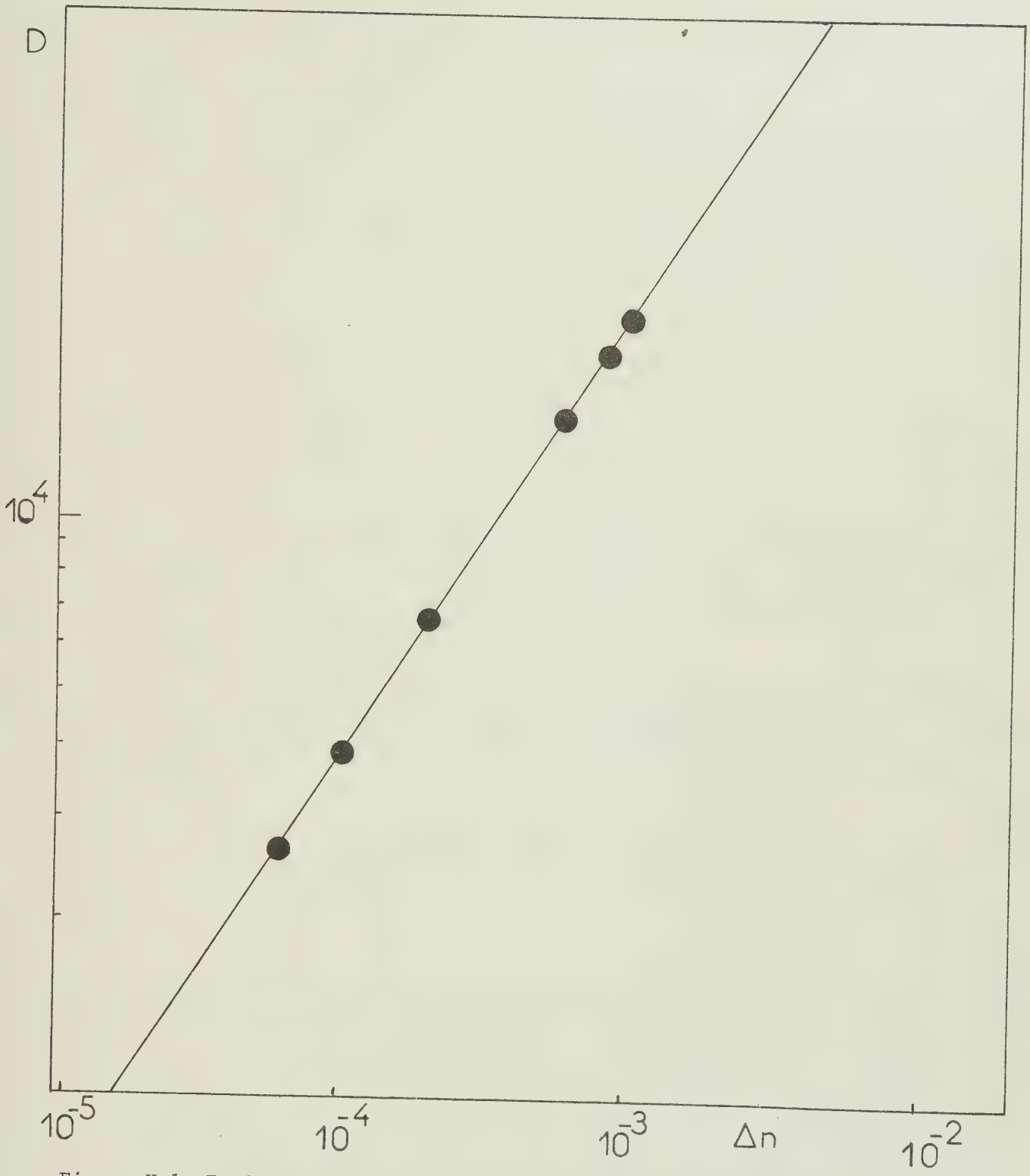


Figure K-1. Etalonnage du réfractomètre différentiel : D (déviation en nombre de divisions x atténuation) en fonction de Δn (différence d'indice entre cellule de référence et de mesure).

K-II. ETALONNAGE DES COLONNES UTILISEES EN G.P.C. ANALYTIQUE

Pour étudier le polydiméthyl-4,7 indène et le polyméthyl-6 indène par GPC analytique, nous avons utilisé 5 colonnes de 2 x 0,60 m chacune, en série, contenant les garnissages suivants :

Poragel B	500 Å
Styragel B	3000 Å
Styragel B	10^4 Å
Styragel B	3.10^4 Å
Styragel B	10^5 Å

Ceci nous a permis de réaliser une séparation efficace de macromolécules ayant des masses variant de 2000 à 2 000 000 environ. Au delà de ces limites, on peut encore faire des mesures, mais la précision devient rapidement mauvaise.

L'étalonnage a été réalisé au moyen d'échantillons monodispersés ($\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \sim 1{,}01$) de polystyrène linéaire commercialisés par "Waters Associates". Les concentrations employées étaient toujours d'environ 0,4 %.

Le débit d'éluant a toujours été de 1,40 ml/mn.

Pour la coumarone, nous disposions en plus d'une colonne poragel -A-80-100 Å.

K-II.1. Etalonnage log M = f(V_e) : (fig. K-2.)

Cet étalonnage, pour des raisons que nous avons exposées en (F-IV.) ne sera pas utilisé par la suite pour les calculs de masses molaires. Il aura seulement servi à définir les limites de séparation efficace des colonnes, soit de 2.10^3 à 2.10^6 environ.

M	1987000	830000	402000	196000	97200	50000	19750	3900
V_E (ml)	120	123,5	128,5	137,4	145,5	153,4	165	180

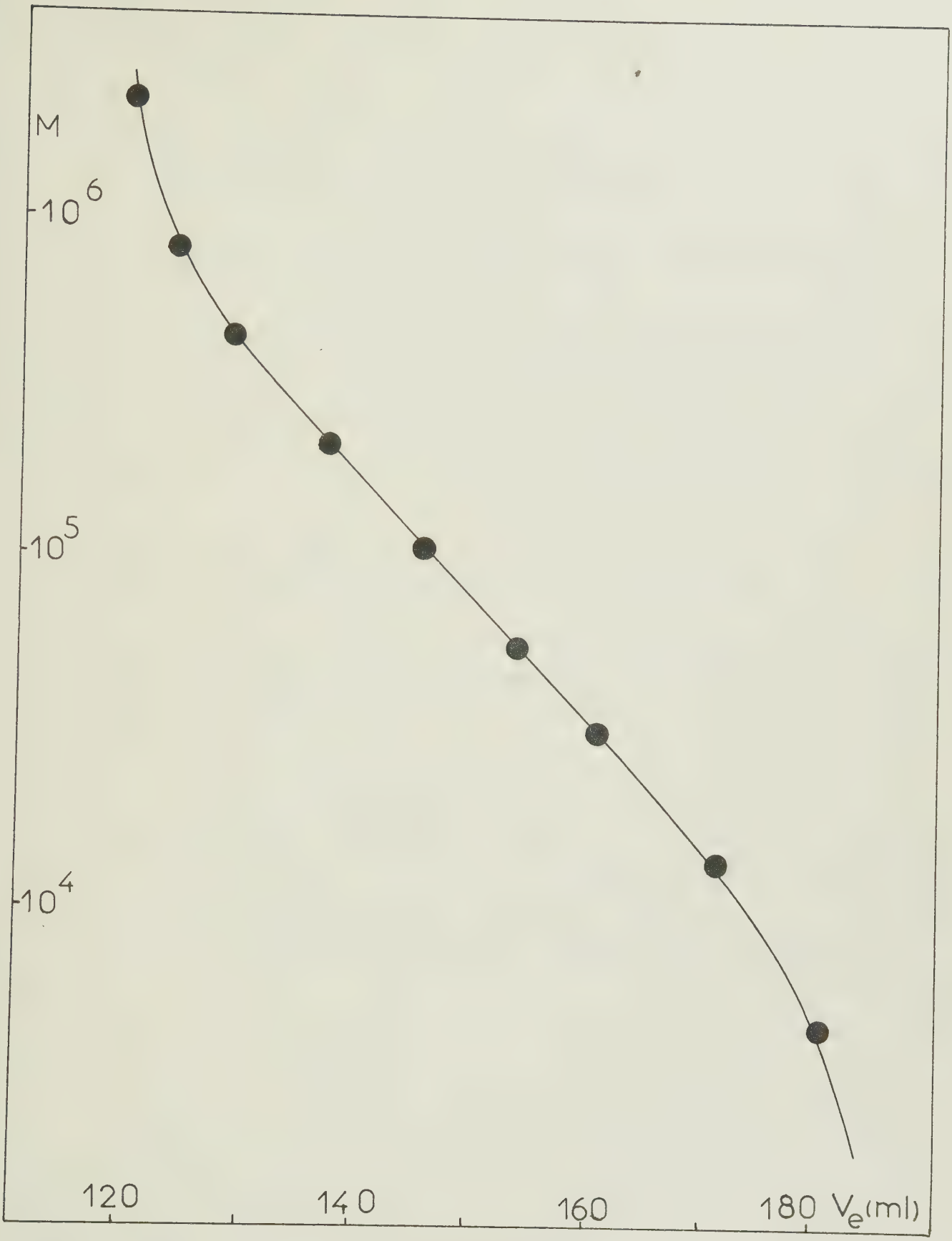


Figure K-2. G.P.C. analytique : courbe d'étalonnage log M = f(V_e) (Etalons de polystyrène) ; 5 colonnes de 2 x 0,60 m ; Ø 0,8 cm ; garnissages : Styragel 10^5 Å, 3.10^4 Å, 10^4 Å, 3.10^3 Å ; Poragel 500 Å.

K-II.2. Etalonnage log $\eta.M = f(V_e)$: (fig. K-3.)

Pour avoir un étalonnage "universel", nous avons porté log $\eta.M$ en fonction du volume d'éluant V_e.

$\eta.M$	$6,52.10^8$	2.10^8	$5,75.10^7$	$1,5.10^7$	$4,44.10^6$	$1,2.10^6$	$2,72.10^5$	5.10^4
V_e (ml)	120	123,5	128,5	137,4	145,5	153,4	165	180

K-II.3. Etalonnage transformé par la loi de Mark Houwink

Pour des raisons de commodité de calcul, nous avons transformé la courbe précédente par les lois de Mark Houwink, obtenant ainsi un étalonnage spécifique d'un polymère donné, mais non pas d'une structure macromoléculaire.

On a ainsi obtenu les courbes (K-4.) et (K-5.).

Pour le polydiméthyl-4,7 indène, nous avons tracé les transformées de la courbe d'étalonnage par la loi de Mark Houwink en $\overline{M}_n$ et par celle en $\overline{M}_w$: on voit que pour des masses variant de 10^4 à 10^6, les courbes sont pratiquement superposées : ceci est dû au fait qu'on a une polydispersité assez faible dans cette zone de masses molaires.

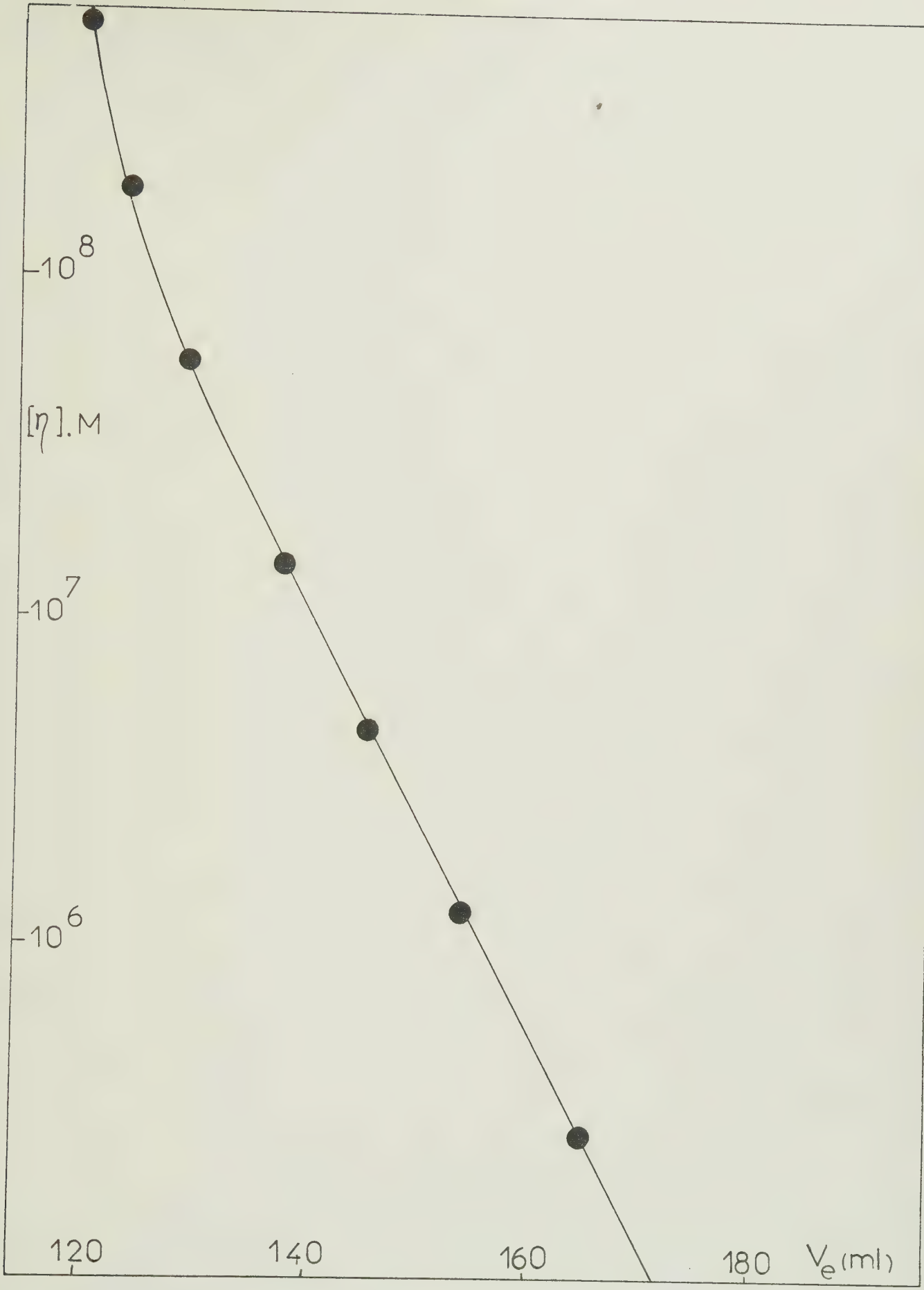


Figure K-3. G.P.C. analytique : étalonnage "universel" log $[\eta]$ M = f(V_e) ; $[\eta]$ en $cm^3.g^{-1}$; 5 colonnes de 2 x 0,60 m et Ø 0,8 cm ; garnissages : Styragel 10^5 Å, 3.10^4 Å, 10^4 Å, 3.10^3 Å ; Poragel 500 Å.

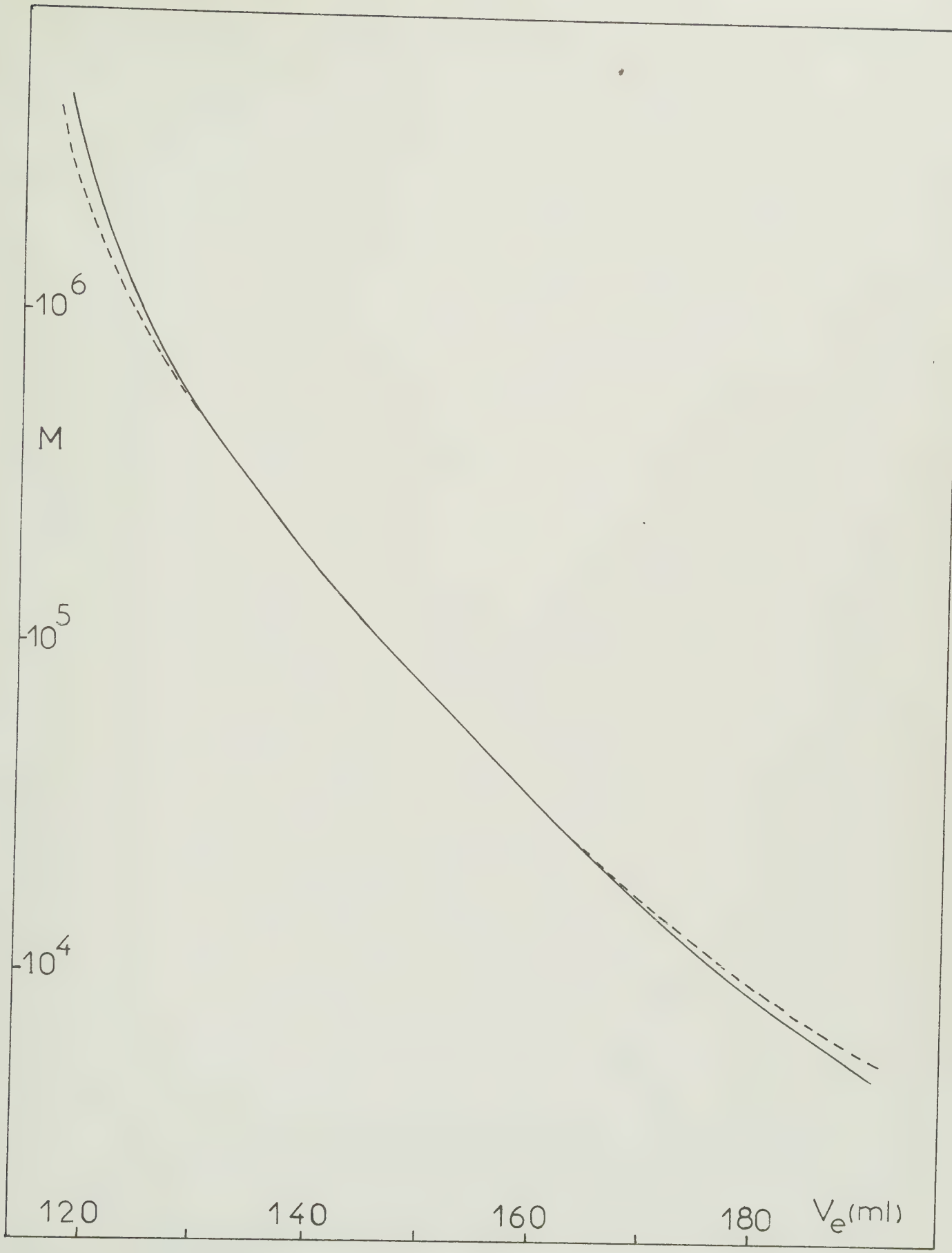


Figure K-4. G.P.C. analytique : étalonnage log M = f(V_e) pour le polydiméthyl-4,7 indène ; Transformées de log $[\eta]M$ = f(V_e) par les relations :

——— : $[\eta] = K_1 (\bar{M}_n)^{\alpha_1}$

------ : $[\eta] = K_2 (\bar{M}_w)^{\alpha_2}$

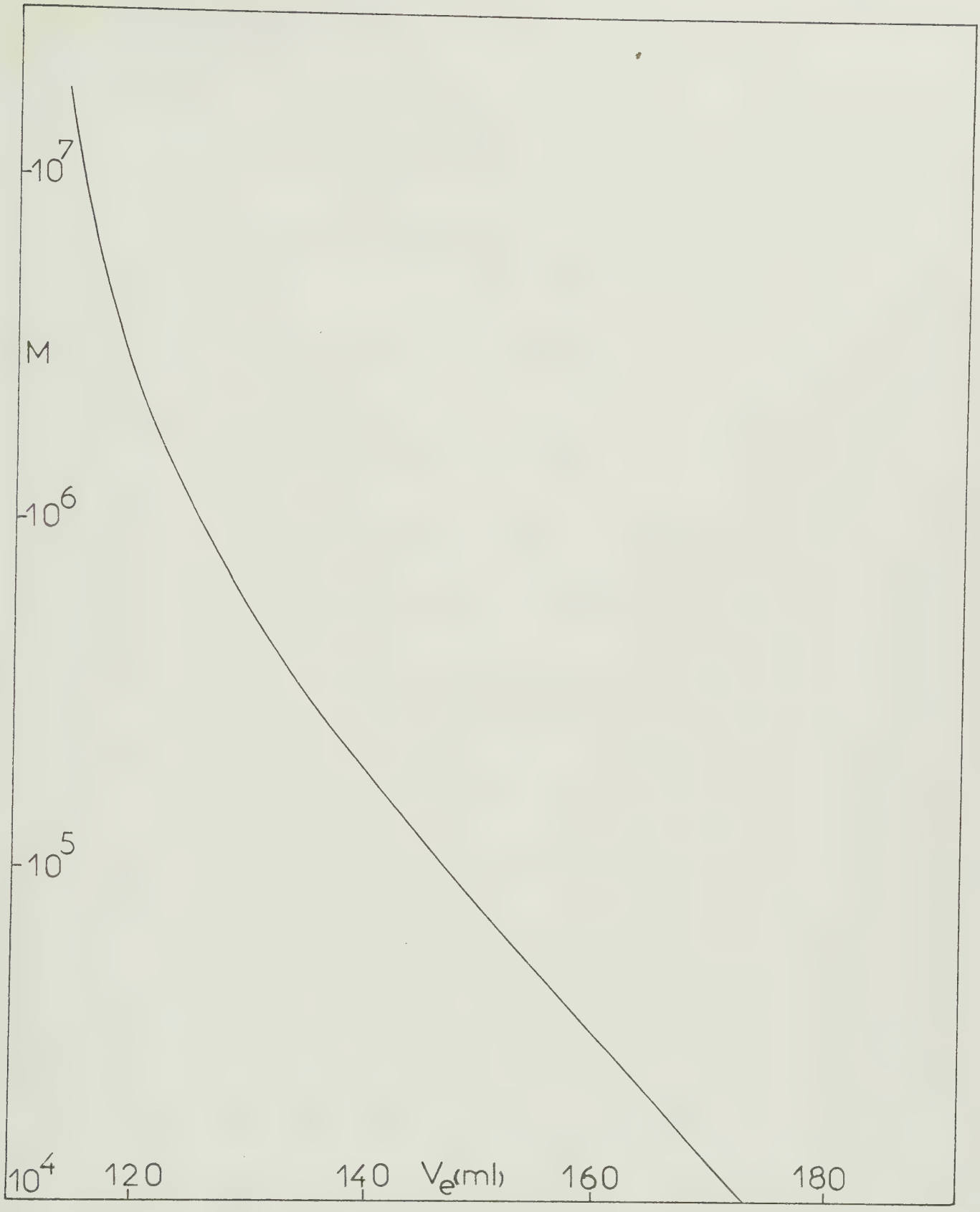


Figure K-5. G.P.C. analytique : étalonnage log M = $f(V_e)$ pour le polyméthyl-6 indène ; Transformée de la courbe log $[\eta]$ M = $f(V_e)$ par la relation : $[\eta] = K(\bar{M}_w)^{\alpha}$.

B I B L I O G R A P H I E

(1) E. MARECHAL, J.J. BASSELIER et P. SIGWALT,
Bull. Soc. Chim., 1964, p.1740.

(2) E. MARECHAL, P. EVRARD et P. SIGWALT,
Bull. Soc. Chim., 1968, p.2049.

(3) E. MARECHAL, P. EVRARD et P. SIGWALT,
Bull. Soc. Chim., 1969, p.1981.

(4) E. MARECHAL et B. HAMY, C.R. 268c, 41 (1969).

(5) Ph. CAILLAUD, J.M. HUET et E. MARECHAL,
Bull. Soc. Chim., 1970, p.1473.

(6) A. ANTON, J. ZWEGERS et E. MARECHAL,
Bull. Soc. Chim., 1970, p.1466.

(7) J.P. RUAULT et E. MARECHAL,
Bull. Soc. Chim., 1970, p.2202.

(8) E. MARECHAL, J. Pol. Sci. A1, 8, 2867, (1970).

(9) A. ANTON et E. MARECHAL,
Bull. Soc. Chim., 1971, p.2256.

(10) A. ANTON et E. MARECHAL,
Bull. Soc. Chim., 1971, p.2669.

(11) J.P. TORTAI et E. MARECHAL,
Bull. Soc. Chim., 1971, p.2673.

(12) J.P. QUERE et E. MARECHAL,
Bull. Soc. Chim., 1971, p.2983.

(13) A.G. HEILBRUNN et E. MARECHAL,
C.R., 274c, 1149, (1972).

(14) M. OLIVIER et E. MARECHAL,
Bull. Soc. Chim., 1973, 3096.

(15) M. OLIVIER et E. MARECHAL,
Bull. Soc. Chim., 1974, 3092.

(16) M. OLIVIER et E. MARECHAL,
C.R., 278c, 685, (1974).

(17) M. OLIVIER et E. MARECHAL,
C.R., 278c, 757, (1974).

(18) G. CHAMPETIER et L. MONNERIE,
Introduction à la chimie macromoléculaire, Ed. Masson, 1969.

(19) Ikta BKOUCHE-WAKSMAN, Thèse Doctorat de 3ème Cycle, Faculté des Sciences de Paris (1962).

(20) K.A. STACEY, Light Scattering in Physical Chemistry, London Butterworths Scientific Publications (1956).

(21) B.H. ZIMM, J. Chem. Phys., (1948), 16, 1093, 1099.

(22) P. DEBYE, Ann. Phys., (1966), 46, 809.

(23) Z. GRUBISIC, P. REMPP and H. BENOIT,
J. Pol. Sci., (1967), part B, 5, 753.

(24) H. BENOIT, Z. GRUBISIC, P. REMPP, D. DECKER and J.G. ZILLIOX,
J. Chem. Phys., (1966), 63, 1507.

(25) Z. GRUBISIC and H. BENOIT,
C.R., 266c, (1968), 1275.

(26) L.F. FIESER and LOTHROP,
J. Amer. Chem. Soc., (1936), 58, 2050.

(27) W. HERZ, J. Amer. Chem. Soc., (1953), 75, 73.

(28) J.A. ELVIDGE et R.G. FOSTER,
J. Chem. Soc., (1964), p.981.

(29) P. EVRARD, Thèse de Docteur Ingénieur,
Faculté des Sciences de Rouen (1968).

(30) O. SÜS et coll., Ann., (1955), 593, 91.

(31) J.A. ELVIDGE et R.G. FOSTER,
J. Chem. Soc., (1963), 590.

(32) P. CAILLAUD, Thèse de Docteur Ingénieur,
Faculté des Sciences de Rouen (1969).

(33) N'GUYEN-ANH-HUNG, Thèse de Doctorat de 3ème Cycle, Paris, (1970).

(34) T. KELEN and F. TÜDOS,
J. Macromol. Sci.-Chem., A9(1), 1-27, (1975).

(35) T. HIGASHIMURA, Structure and Mechanism in Vinyl polymerization,
Dekker, 1969, p.329.

(36) F.R. MAYO, R. AGREGG et M.S. MATHESON,
J. Am. Chem. Soc., (1951), 73, 1991.

(37) G.V. SHULZ et G. HARBOTH,
Makromol. Chem., 1947, 1, 104.

(38) Y. SAKURADA, T. HIGASHIMURA, S. OKAMURA,
J. Pol. Sci., 1958, 33, 126.

(39) G. KRAEMER et A. SPILKER,
Ber., 23, p.78, (1890).

(40) STOERMER, Ann., 312, p.237, (1900).

(41) P. SIGWALT, C.R. 252, p.3800-3802, (1961).

(42) E. MARECHAL, C.R. 268c, 1121, (1969).

(43) A. MIZOTE, T. TANAKA, T. HIGASHIMURA and S. OKAMURA,
J. Pol. Sci. A1, Vol 4, 869-879, (1966).

(44) A. MIZOTE, T. TANAKA and T. HIGASHIMURA,
Kobunshi Kagaku, 23 (249), 78, (1966).

(45) A. MIZOTE, T. TANAKA and T. HIGASHIMURA,
Kobunshi Kagaku, 23 (249), 84, (1966).

(46) A. MIZOTE, T. TANAKA and T. HIGASHIMURA,
Kobunshi Kagaku, 23 (252), 239, (1966).

(47) A.M. MEFFROY-BIGET, C.R., (1955), 240, 1707.

(48) A.M. MEFFROY-BIGET, Bull. Soc. Chim., (1954), p.458 et 465.

(49) B.H. ZIMM et STOCKMAYER,
J. Chem. Phys., (1949), 17, 1305.

(50) M. MORTON, T.E. HELMINIAK, S.D. GADKARY and F. BUECHE,
J.P.S. 57, 471, (1962).

(51) C. ZAFFRAN et E. MARECHAL,
Bull. Soc. Chim., 1970, 10, 3521.